BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

ZWANZIGSTER, EINUNDZWANZIGSTER UND ZWEIUNDZWANZIGSTER BAND

ALS ERGÄNZUNG
DES ZWANZIGSTEN, EINUNDZWANZIGSTEN UND ZWEIUNDZWANZIGSTEN
BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1935

Mitarbeiter:

Günther Ammerlahn
Margarete Baumann
Gertrud Berend
Jakob Bikerman
Georg Cohn
Olga Dietrich
Fritz Höhn
Hermann Homann
Edith Josephy
Gerhard Langer
Elisabeth Materne
Hermann Mayer
Rudolf Ostertag
Karl Ott
Fritz Radt
Otto Sachtleben

Inhalt.

Dritte Abteilung.

Heterocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

8. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 N).

I. Stammkerne.

II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

III. Oxo-Verbindungen.

IV. Carbonsäuren.

VII. Hydroxylamine.

VIII. Hydrazine.

IX. Azo-Verbindungen.

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Bio-chem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372—377	[8] 19—21	43—44	32	[4] 31—33	62—63	248	43		23—29	[4] 7
1911	378—385	22—24	45—46	33	34—36	64—66	249	44		30—37	9
1912	386—394	25—27	47—48	34	37—39	67—70	250	45		38—47	11
1913	395—402	28—30	49—50	35	40—42	71—74	251	46	7	48—57	13
1914	403—406	[9] 1—2		36	43—45	75—77	252	47	8	58—67	15
1915	407—410	3—4		37	46—48	78	253	48	9	68—71	17
1916	411	5—6		38	49—51	79	254	49	10	72—77	19
1917	412—413	7—8		39	52—54	80—81	255	50	11	78—84	21
1918	414—417	9—10		40	55—57	82—83	256	51	12	85—92	23
1919	418—419	11—12		41	58—60	84	257	52	13	93—100	25
1920	420—421	13—14		42	61—63	85—88	258	53	14	101—112	27
1921	422—425	15—16		43	64—66	89—91	259	54	15	113—126	29
1922	426—429	17—18		44	67—69	92—95	260	55	16	127—133	31
1923	430—434	19—20		45	70—72	96—100	261	56	17	134—143	33
1924	435—440	[10] 1—2		46	73—75	101—104	1924	57	18	144—154	35
1925	441—445	3—4		47	76—78	105—110	1925	58	19	155—166	37
1926	446—450	5—6		48	79—81	111—118	1926	59	20	167—179	39
1927	451—459	7—8		49	82—84	119—126	1927	60	21	180—191	41
1928	460—467	9—10		50	85—87	127—138	1928	61	22	192—203	43
1929	468—476	11—12		51	[5] 1—3	139—146	1929	62	23	204—216	45
1930	477—484	13—14		52	4—7	147—158	1930	63	24	217—229	47
1931	485—491	15—16		53	8—11	159—162	1931	64	25	230—243	49

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1910	101—102	33	34	150—151	49	40	64—70		8	8	14	[2] 81—82	31	51
1911	103—104	34	35	152—153	50	41	71—76		9—10	9	15	83—84	32	52
1912	105—106	35	36	154—155	51	42	77—82		11—13	10	16	85—86	33	53
1913	107—108	36	37	156—157	52	43	83—88		14—16	11	17	87—88	34	54
1914	109—110	37	38	158—159	53	44	89—93		17—19	12	18	89—90	35	55
1915	111—112	38	39	160—161	54	45	94—96		20—23	13	19	91—92	36	56
1916	113—114	39	40	162—163	55	46	97—98		24—28	14	20	93—94	37	57
1917	115—116	40	41	164—165	56	47	99—100		29—32	15	21	95—96	38	58
1918	117	41	42	166—167	57	48	101—103	1	33—36	16	22	97—98	39	59

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1919	118—119	42	43	168—169	58	49	104—108	2	37—40	17	23	99	40	60
1920	120—121	43	44	170—171	59	50	109—111	3	41—45	18	24	100	41	61
1921	122—123	44	45	172—173	60	51	112—117	4	46—49	19	25	101—103	42	62
1922	124—125	45	46	174—175	61	52	118—123	5	50—54	} 20	26	104—105	43	63
1923	126—127	46	47	176—177	62—63	53	124—131	6	55—58		27	106	44	64
1924	128—129	47	48	178—179	64—65	54	132—141	7	59—62	21	28	107—108	45	65
1925	130—131	48	49	180—181	66—67	55	142—150	8	63—66	22	29	109—111	46	66
1926	132—133	49	50	182—183	68—69	56	151—161	9	67—71	23	30	112—114	47	67
1927	134—135	50	51	184—185	70—72	57	162—172	10	72—75	24	31	115—117	48	68
1928	136—137	51	52	186—187	73—75	58	173—179	11	76—80	25	32	118—119	49—50	69
1929	138—139	52	53	188—189	76—78	59	180—185	12	81—84	26	33	120—123	51—54	70
1930	140—141	53	54	190—191	79—82	60	186—193	13	85—89	27	34	124—128	55—56	71
1931	142—143	54	55	192—193	83—86	61	194—203	14	90—94	28	35	129—131	57—58	72

Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.
1910	70—74	29	[5] 19	97	65—68	23	16	47	42
1911	75—77	30	20	99	69—72	24	17	48—49	43
1912	78—80	31	21	101	73—78	25	18	50	44
1913	81—85	32	22	103	79—83	26	19	51—52	45
1914	86—88	33	23	105	84—89	27	20	53	46
1915	89—90	34	24	107	90—93	28	21	54	47
1916	91	35	25	109	94—98	29	22	}	48
1917		36	26	111	99—101	30	23	} 55	49
1918	92	37	27	113	102—104	31	24	}	
1919	93	38	28	115	105—108	32	25	}	
1920	94—96	39	29	117	109—114	33	26	}	50—52
1921	97—99	40	30	119	115—119	34	27	56	53
1922	100—102	41	31	121	120—125	35	28	57	54—55
1923	103—107	42	32	123	126—131	36	29	58—59	
1924	108—113	43	33	125	132—141	37	30	60—61	
1925	114—118	44	[6] 1—2	127	142—149	38	31	62	56—57
1926	119—124	45	3—4	1926	150—158	39	32	63—64	58
1927	125—130	46	5—6	1927	159—167	40	33	65	59
1928	131—A 139; B 1	47	7—8	1928	168—176	41	34	66—68	60
1929	A 140—145; B 2—6	48	9—10	1929	177—184	42	35	69—72	61
1930	A 146—151; B 7—10	49	11—12	1930	185—194	43	36	73—76	62
1931	A 152—157; B 11—14	50	13—14	1931	195—202	44	37	77—80	1 (63)

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Anz. Krakau. Akad.	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de la France
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico-farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
Dtsch. med. Wchschr.	Deutsche medizinische Wochenschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLAENDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm. [1])	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN. Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1928—1931)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868)
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmitteluntars. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öst.-ung.Z.Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

Abkürzung	Titel
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Photographic J.	The Photographic Journal (London)
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. Cambridge Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab. [1]	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halbmonatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921 Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
At.-Gew.	= Atomgewicht
B.	= Bildung
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik
ber.	= berechnet
bezw.	= beziehungsweise
ca.	= circa
D	= Dichte
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
E	= Erstarrungspunkt
Einw.	= Einwirkung
Ergw.	= Ergänzungswerk (des Beilstein-Handbuchs)
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminus-
Hptw.	= Hauptwerk (des Beilstein-Handbuchs)
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
lin.-ang.	= linear-angular
m-	= meta-
Min.	= Minute
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch-aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
RV	= Reduktionsvermögen
S.	= Seite
s.	= siehe
s. a.	= siehe auch
s. o.	= siehe oben
s. u.	= siehe unten
sek.	= sekundär
spezif.	= spezifisch
Spl.	= Supplement
Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
stdg.	= stündig
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.-	= vicinal-
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wäßrig
Zers.	= Zersetzung
%	= Prozent
%ig	= prozentig

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2
megabar	=	10^6 bar
Å	=	10^{-7} mm
mμ	=	10^{-6} mm
μ	=	10^{-3} mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Kursivschrift diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in Kursivschrift gesetzt.

DRITTE ABTEILUNG

HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(FORTSETZUNG)

8. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 N).

I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}N$.

1. Äthylenimin $C_2H_5N = H_2C{<}_{NH}{>}CH_2$ *(S. 1)*. Kinetik der Umwandlung des Hydrobromids in β-Brom-äthylamin durch überschüssige Bromwasserstoffsäure: FREUNDLICH, NEUMANN, *Ph. Ch.* **87**, 74; Gleichgewicht des Hydrobromids mit β-Brom-äthylamin in neutraler Lösung: F., N., *Ph. Ch.* **87**, 81.

2. C-Methyl-äthylenimin, Propylenimin $C_3H_7N = H_2C{<}_{NH}{>}CH\cdot CH_3$ *(S. 3)*. *B.* Man behandelt das Pikrat des β-Brom-propylamins oder des β-Brom-isopropylamins mit verd. Natronlauge bei 50° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 816).

3. Stammkerne C_4H_9N.

1. *Tetramethylenimin, Pyrrolidin* $C_4H_9N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$ *(S. 4)*. *V.* Das Vorkommen in Tabakpflanzen konnte nicht bestätigt werden (CIAMICIAN, RAVENNA, *A. ch.* [9] **4**, 20). — *B.* Kinetik der Bildung aus δ-Chlor-butylamin in alkal. Lösung bei 25°: FREUNDLICH, KRESTOWNIKOW, *Ph. Ch.* **76**, 94. Bei der Hydrierung von Pyrrol in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* **45**, 1477). — Viscosität bei 25°: 0,00697 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). — Liefert mit 1 Mol 1.4-Dibrom-butan oder 1.4-Dijod-butan in Gegenwart von 1 Mol NaOH in wäßr. Lösung N.N-Tetramethylen-pyrrolidiniumbromid bezw. -jodid; reagiert analog mit 1.5-Dibrom-pentan (v. BRAUN, *B.* **49**, 972, 973 Anm.).

N-Methyl-pyrrolidin $C_5H_{11}N = C_4H_8N\cdot CH_3$ *(S. 4)*. *B.* Aus 1.4-Dibrom-butan und Methylamin in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **49**, 971).

N.N-Dimethyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_6H_{15}ON = C_4H_8N(CH_3)_2\cdot OH$ *(S. 4)*. *B.* Das Benzoat entsteht neben Benzoesäure-[δ-dimethylamino-butylester](?) beim Erwärmen von Benzoesäure-[δ-brom-butylester] mit Dimethylamin in Benzol auf dem Wasserbad; beim Behandeln des Benzoats mit konz. Salzsäure erhält man das Chlorid (v. BRAUN, *B.* **49**, 970). — $2C_6H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 226—228°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Benzoat. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

N-Äthyl-pyrrolidin $C_6H_{13}N = C_4H_8N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.4-Dijod-butan und Äthylamin in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **44**, 1256). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp: 106°. Löslich in Wasser. — Liefert bei Einw. von Bromcyan und nachfolgender Umsetzung mit Piperidin N-[δ-(Äthyl-cyan-amino)-butyl]-piperidin (S. 20). — Chloroplatinat. Äußerst leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. F: 185°. Schwer löslich in Alkohol.

N-Propyl-pyrrolidin $C_7H_{15}N = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.4-Dijod-butan und 3 Mol Propylamin in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **44**, 1254). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp: 130°. Löslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Bromcyan und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Piperidin N-[δ-(Propyl-cyan-amino)-butyl]-piperidin. — Chloro-

platinat $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. Zersetzt sich bei 184—190°. — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blätter. F: 105°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-n-Amyl-pyrrolidin $C_9H_{19}N = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1.4-Dibrom-butan mit 3 Mol n-Amylamin in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **49**, 2641). — Kp: 179°. — Pikrat. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°.

N-Methyl-N-n-amyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = C_4H_8N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. — Jodid $C_{10}H_{22}N\cdot I$. *B.* Aus N-n-Amyl-pyrrolidin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 2642). Hygroskopisch. F: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol.

N-Allyl-pyrrolidin $C_7H_{13}N = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus 2 Mol Pyrrolidin und 1 Mol Allyljodid (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **50**, 292). — Flüchtig mit Wasser- und Ätherdampf. — Chloroaurat. F: 97—98°. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. F: 205°. Leicht löslich in Wasser.

N-[2-Vinyl-benzyl]-pyrrolidin $C_{13}H_{17}N = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Bei der Destillation von N.N-Tetramethylen-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd (Syst. No. 3062) unter vermindertem Druck (v. BRAUN, *B.* **49**, 2635). — Kp_{21}: 147—148°. — Liefert bei Einw. von Bromcyan o-Vinyl-benzylbromid, N-Cyan-pyrrolidin und N.N-Bis-[2-vinyl-benzyl]-pyrrolidiniumbromid (s. u.). — Chloroplatinat $2C_{13}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 155°. — Pikrat. F: 110—111°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

N-Methyl-N-[2-vinyl-benzyl]-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON = C_4H_8N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH_2)\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{20}N\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von N-[2-Vinyl-benzyl]-pyrrolidin mit Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 2635). Krystalle (aus Alkohol). F: 129°.

N.N-Bis-[2-vinyl-benzyl]-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{22}H_{27}ON = C_4H_8N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH_2)_2\cdot OH$. — Bromid $C_{22}H_{26}N\cdot Br$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von N-[2-Vinyl-benzyl]-pyrrolidin mit Bromcyan in Äther (v. BRAUN, *B.* **49**, 2635). — F: 100°. Ist sehr hygroskopisch. Unlöslich in Äther.

N.N-Tetramethylen-pyrrolidiniumhydroxyd, Bis-tetramethylen-ammoniumhydroxyd $C_8H_{17}ON = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ |\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!N(OH)\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Das Bromid bezw. Jodid erhält man beim Erwärmen von Pyrrolidin mit 1 Mol 1.4-Dibrom-butan bezw. 1.4-Dijod-butan bei Gegenwart von 1 Mol Natronlauge in verdünnter wäßriger Lösung (v. BRAUN, *B.* **49**, 973 Anm.). — Chlorid, Bromid und Jodid sind äußerst hygroskopisch. — Chloroplatinat $2C_8H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen. F: 230°. Leicht löslich in heißem Wasser.

N-[ε-Oxy-n-amyl]-pyrrolidin $C_9H_{19}ON = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Verseifen von N-[ε-Benzoyloxy-n-amyl]-pyrrolidin (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 975). — Kp_{19}: 142—143°. — Hydrochlorid. F: 77—79°. Ist sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 84°.

N-[ε-Benzoyloxy-n-amyl]-pyrrolidin $C_{16}H_{23}O_2N = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Umsetzen von Benzoesäure-[ε-brom-n-amylester] mit Pyrrolidin in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 975). — Geht beim Erhitzen auf etwas über 100° in N.N-Tetramethylen-piperidiniumbenzoat über.

N-[β.γ-Dioxy-propyl]-pyrrolidin $C_7H_{15}O_2N = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Hydrierung von N-[β.γ-Dioxy-propyl]-pyrrol in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (HESS, *B.* **46**, 3123; BAYER & Co., D. R. P. 283333; *C.* **1915** I, 927; *Frdl.* **12**, 798). — Kp_{18}: 145—150° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H.). — Kaliumsalz. Hygroskopische Krystalle. Wird durch Wasser zerlegt (H.).

N.N'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[2.2.5.5-tetrachlor-pyrrolidin] $C_{20}H_{16}N_2Cl_8 = \begin{matrix}H_2C\cdot CCl_2\\ |\\ H_2C\cdot CCl_2\end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N\!<\!\!\begin{matrix}CCl_2\cdot CH_2\\ |\\ CCl_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-[Diphenylen-(4.4')]-disuccinimid (Syst. No. 3201) mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 230° (SIMONYI, *B.* **47**, 2661). — Gelbe Krystalle (aus Anilin + Alkohol). F: 162°.

2. ***2-Methyl-trimethylenimin*** $C_4H_9N = H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ (N-Brücke: H_2C—NH—CH). *B.* Beim Erhitzen von γ-Amino-butylalkohol mit Salzsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkali (BAYER & Co., D. R. P. 247144; *C.* **1912** II, 159; *Frdl.* **10**, 1016). — Stechend ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 75°. Raucht an der Luft. Löslich in Wasser. — Liefert bei Methylierung mit Methyljodid, Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Silberoxyd und nachfolgender Destillation Dimethyl-[α-methyl-allyl]-amin.

4. Stammkerne $C_5H_{11}N$.

1. ***Pentamethylenimin, Piperidin*** $C_5H_{11}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{array}$ *(S. 6).*

Bildung.

Kinetik der Bildung des Hydrochlorids aus ε-Chlor-n-amylamin in wäßr. Lösung bei 25°: FREUNDLICH, KRESTOWNIKOW, *Ph. Ch.* **76**, 80; in Benzol-, Nitrobenzol- und Tetrachloräthan-Lösungen: FR., RICHARDS, *Ph. Ch.* **79**, 682. Piperidin bildet sich bei der Hydrierung von Pyridin in Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigsäure (SKITA, MEYER, *B.* **45**, 3592) oder in verd. Salzsäure (SK., BRUNNER, *B.* **49**, 1600). Bei der elektrolytischen Reduktion von Pyridin in verd. Schwefelsäure an einer Thalliumkathode (ZERBES, *Z. El. Ch.* **18**, 624). Neben geringen Mengen α.α-Dipiperidyl und γ.γ-Dipiperidyl (Syst. No. 3461) bei der elektrolytischen Reduktion von konz. Lösungen von Pyridin in Schwefelsäure an einer Bleikathode (EMMERT, *B.* **46**, 1718).

Physikalische Eigenschaften.

F: —9° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 157). D_4^{20}: 0,8606 (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **46**, 1888). D_4^{25}: 0,8564; D_4^{50}: 0,8336; D_4^{80}: 0,8033 (KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, *Ph. Ch.* **83**, 489; Ж. **44**, 1972; vgl. a. J.). Viscosität bei 25°: 0,0137 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011), 0,01362 g/cm sec (KU., SH.); bei 50°: 0,00845; bei 80°: 0,00738 g/cm sec (KU., SH.). Oberflächenspannung zwischen —19° (32,8 dyn/cm) und +104.5° (19,2 dyn/cm): J.; vgl. MORGAN, OWEN, *Am. Soc.* **33**, 1718. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **97**, 705; der Lösung in neutralem und angesäuertem Alkohol: P., *Soc.* **103**, 2286; vgl. a. HERRMANN, *C.* **1919** III, 758. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 23; *A. ch.* [8] **19**, 59.

S. 7, Zeile 20 v. o. statt „zwischen —6° und +11°" lies „zwischen 12° und 31°".

Verteilung zwischen Benzol und Wasser: v. GEORGIEVICS, *M.* **36**, 404; *Ph. Ch.* **90**, 57. Einfluß auf die Löslichkeit von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 294. Kryoskopisches Verhalten von Gemischen mit d-Camphocarbonsäure in Benzol bezw. Acetophenon: BR. Ebullioskopisches Verhalten von Gemischen mit Trichloressigsäure in Chloroform, mit Pikrinsäure in Alkohol bezw. Chloroform sowie mit Benzoesäure in Alkohol, Äther bezw. Benzol: BR. Dichte und Viscosität binärer Gemische von Piperidin mit Äthylsenföl bezw. Allylsenföl: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, *Ph. Ch.* **83**, 489, 498; Ж. **44**, 1972, 1983. Wärmetönung beim Lösen von Piperidin in Benzol: TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **46**, 1887; *C.* **1915** II, 540. Elektrische Leitfähigkeit der freien Base und ihres d-camphocarbonsauren Salzes in Acetophenon: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 566; von Piperidin-Lösungen in 99,8%igem Alkohol: HÄGGLUND, *J. Chim. phys.* **10**, 215; *C.* **1911** II, 825. Konduktometrische Titration: v. WEISSE, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* **14**, 282. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser bei 18°: v. W., L.; in 99,8%igem Alkohol: HÄ.; vgl. a. RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 402. Zerstäubungs-Elektrizität von Piperidin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 242. Katalytischer Einfluß auf die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser unter Druck: BREDIG, *Z. El. Ch.* **20**, 490. Piperidin beschleunigt die Abspaltung von Kohlendioxyd aus d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und Acetophenon bei 80° (BR., *Z. El. Ch.* **24**, 286) sowie aus rechtsdrehender 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) in Acetophenon bei 40° (CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 552, 555). Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidin-nitrat in Methanol und in Alkohol: RI., V.

Chemisches Verhalten.

Piperidin wird beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **152**, 377). Liefert bei langer Belichtung in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff geringe Mengen einer Verbindung $C_5H_{11}ON$ (S. 7); daneben entstehen Ameisensäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure (?) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **48**, 183; *R. A. L.* [5] **24** I, 93). Gibt bei Einw. von Chloramin N-Amino-piperidin (FORSTER, *Soc.* **107**, 267). Bei aufeinanderfolgendem Behandeln von Piperidin mit Methyljodid (NEOGI, *Soc.* **99**, 1600) bezw. Äthyljodid (NEOGI, *Soc.* **101**, 1611) und Silbernitrit wurden die Verbindungen $C_6H_{14}O_2N_2$ (?) bezw. $C_7H_{16}O_2N_2$ (?) isoliert [hygroskopische Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther]. Beim Erwärmen mit je 1 Mol 1.4-Dibrom-butan bezw. 1.4-Dijod-butan und verd. Natronlauge erhält man N.N-Tetramethylen-piperidiniumbromid bezw. -jodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 972). Mit 1.6-Dijod-hexan reagiert Piperidin in alkoh. Lösung unter Bildung von α.ζ-Dipiperidinohexan (v. BR., *B.* **43**, 2861) und Pentamethylen-hexamethylen-ammoniumjodid (S. 27) (MÜLLER, RÖLZ, *B.* **61** [1928], 573; vgl. v. BR.). Beim Erhitzen von Piperidin bezw. seinem Hydrochlorid mit Formaldehyd-Lösung auf 110—120° (HESS, WISSING, *B.* **48**, 1911), auch bei

Gegenwart von Isopropylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 287802; *C.* **1915** II, 1033; *Frdl.* **12**, 800) entstehen N-Methyl-piperidin und N.N'-Methylen-di-piperidin. Reaktion mit Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2451. Piperidin liefert mit Salicylaldehyd und 2-Methyl-indol in Alkohol 2-Methyl-3-[2-oxy-α-piperidino-benzyl]-indol (Syst. No. 3425) (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2144).

Physiologische Wirkung, Verwendung, Analytisches.

Einfluß von Piperidin auf Pflanzenwachstum und Samenkeimung: CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 421; BOROWIKOW, *Bio. Z.* **50**, 120; SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 303; TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* **95**, 91. Piperidin dient als Stickstoffquelle für Schimmelpilze und Hefen (EHRLICH, *Bio. Z.* **79**, 157). Wirkung auf den Muskel: VELEY, WALLER, *C.* **1910** II, 1071. Hämolyse durch Piperidin: FÜHNER, GREB, *Ar. Pth.* **69**, 351. — Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger: BAYER & Co., D. R. P. 266618; *C.* **1913** II, 1834. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 275. Piperidin bildet ein in verd. Alkohol schwer lösliches Pikrolonat, das zur quantitativen Bestimmung dienen kann (FREUNDLICH, KRESTOWNIKOW, *Ph. Ch.* **76**, 81).

Salze und additionelle Verbindungen von Piperidin.

$C_5H_{11}N + HCl$. F: 244—245° (korr.) (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1600). Adsorption aus wäßr. Lösung durch Blutkohle: FREUNDLICH, RICHARDS, *Ph. Ch.* **79**, 694. Bei 25° löst 1 l Wasser 5,19 Mol Piperidinhydrochlorid (FR., R., *Ph. Ch.* **79**, 692). Löslichkeit in wasserhaltigem Tetrachloräthan, Benzol und Nitrobenzol: FR., R. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **89**, 141. — $C_5H_{11}N + 2HCl$. Beginnt bei ca. 38,5° zu schmelzen; ist bei ca. 50° völlig geschmolzen (EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 632). Chlorwasserstoff-Dampfdruck zwischen 0° (79 mm) und 51,5° (927 mm): E., H. — $C_5H_{11}N + HI$. Nadeln. Erweicht bei 172° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 294). — $C_5H_{11}N + SO_2$. Vgl. hierzu Schwefligsäure-monopiperidid, S. 24. — $C_5H_{11}N + SeO_2$. Vgl. hierzu Selenigsäure-monopiperidid, S. 24. — $C_5H_{11}N + HNO_2$. Hygroskopische Tafeln (NEOGI, *Soc.* **99**, 1599; vgl. *Soc.* **105**, 1273). Sublimiert unter 10—20 mm Druck bei 75—100°; F: 110° (N., *Soc.* **99**, 1599). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (N.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HARPER, MACBETH, *Soc.* **107**, 91. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts unter Bildung von N-Nitroso-piperidin (N., *Soc.* **99**, 1599).

$C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3$. F: 219° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **48**, 184; *R. A. L.* [5] **24** I, 93). — $C_5H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Rotviolette Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 396). — $C_5H_{11}N + 2HgCl_2$. Tiefgelb. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösungen: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 6. — $C_5H_{11}N + HBr + HgBr_2$. Nadeln oder Tafeln. F: 143° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 290). — $C_5H_{11}N + HI + HgI_2$. Nadeln. F: 104° (D., *Am. Soc.* **34**, 294). — $3C_5H_{11}N + BBr_3$. *B.* Aus Piperidin und Bortribromid in Tetrachlorkohlenstoff (JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 17). Gibt sehr leicht Bromwasserstoff ab. — $2C_5H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 179). Rhombisch (WEINZIERL). — $2C_5H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene und rote Krystalle (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 193). Rhombisch (WEINZIERL). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + RuCl_3$. Schwarze Nadeln (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 112). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + RuCl_4$. Schwarze Krystalle (G., KR., *J. pr.* [2] **91**, 115). — $2C_5H_{11}N + PdCl_2$. Gelbe Krystalle (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 163). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Dunkelrotbraune Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 146). — $2C_5H_{11}N + PdBr_2$. Gelbe Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 166). — $2C_5H_{11}N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrote, monokline(?) Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 155). — $2C_5H_{11}N + PdI_2$. Graue Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 167). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + OsCl_4$. Pleochroitische (hellgrün und dunkelgrün), im reflektierten Licht hellbraunrote rhombische (?) Nadeln (GUTBIER, MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 338). — $2C_5H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraune Nadeln (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 331). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + IrCl_4$. Rotbraune Krystalle (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 351). — $2C_5H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 424).

$C_5H_{11}N + 2CBr_4$. Nadeln. F: 148° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1593). Wird von Wasser zersetzt. — $C_5H_{11}N + CHI_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 107° (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1413). Zerfällt bei der Destillation mit Wasserdampf in Piperidinhydrojodid, Jodoform, Ameisensäure und Dijodacetylen. Beim Behandeln mit kaltem Wasser erhält man Piperidinhydrojodid und Jodoform. — $C_5H_{11}N + CH(NO_2)_3$. Blätter (aus Chloroform + Essigester). Zersetzt sich bei 100° (E. SCHMIDT, *B.* **52**, 411). — $C_5H_{11}N + 2C_2I_4$. Nadeln (aus Chloroform oder Chloroform + Äther). F: 147° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 294). Wird bei der Destillation mit Wasserdampf zerlegt. — $C_5H_{11}N + 2C_2I_2$. Nadeln. F: 161° (DEHN, *Am. Soc.* **33**, 1600). — Salz des 2.4.6-Trinitro-phenols, Piperidinpikrat $C_5H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$ *(S. 13)*. F: 151—152° (VANZETTI, GAZZABIN, *R. A. L.* [5] **24** II, 530; *C.* **46** I, 148). Bildungswärme: V., G. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Methylenchlorid: WALDEN, *C.* **1913** I, 587; *Am. Soc.* **35**, 1654. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser, Methanol, Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten: W., *C.* **1913** II, 331. — Salz des Guajacols

$C_5H_{11}N + 2C_7H_6O_2$ *(S. 13).* F: 80° (ARCHETTI, *C.* 1919 I, 441). — Salz der Essigsäure $C_5H_{11}N + C_2H_4O_2$ *(S. 14).* Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem und 99,8%igem Alkohol bei 18°: HÄGGLUND, *C.* 1911 II, 825; *J. Chim. phys.* 10, 224, 228. — Salz der Palmitinsäure. Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem und 99,8%igem Alkohol: HÄGGLUND, *C.* 1911 II, 825; *J. Chim. phys.* 10, 227. — Salz der Cyanessigsäure. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: MULLER, ROMANN, *C. r.* 156, 1889. — Neutrales Salz der d-Camphersäure $2C_5H_{11}N + C_{10}H_{16}O_4$. Zerfließliche Tafeln (JUNGFLEISCH, LANDRIEU, *C. r.* 158, 449; *A. ch.* [9] 2, 374). $[\alpha]_D^{20}$: +14,2° (Alkohol; c = 5) (HILDITCH, *Soc.* 99, 228). — Saures Salz der d-Camphersäure $C_5H_{11}N + C_{10}H_{16}O_4$. Prismen mit 1 H_2O (J., L.). — $2C_5H_{11}N + COCl_2$(?). Amorpher Niederschlag. F: 160° (POWELL, DEHN, *Am. Soc.* 39, 1722). Spaltet sehr leicht Chlorwasserstoff ab. — Salz der Salicylsäure. Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem und 99,8%igem Alkohol bei 18°: HÄGGLUND, *C.* 1911 II, 825; *J. Chim. phys.* 10, 220, 222. — Salz der l(+)-Mandelsäure (Ergw. Bd. X, S. 83). $[\alpha]_D^{20}$: +60,5° (Alkohol; c = 2,4) (RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* 88, 276). — Neutrales Salz der d-Weinsäure. $[\alpha]_D^{20}$: +17,1° (Wasser; c = 5) (HILDITCH, *Soc.* 99, 229). — Verbindung mit α-Methyl-acetessigsäurenitril (Ergw. Bd. III/IV, S. 237) $C_5H_{11}N + C_5H_7ON$. Goldgelbes, angenehm riechendes Öl. Kp_{20}: 153—155° (MOHR, *J. pr.* [2] 90, 202). $n_D^{19,6}$: 1,4944. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 74) $C_5H_{11}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Hiermit identisch ist die im *Hptw., S. 79* als [d-Campher]-β-sulfonsäure-pseudopiperidid abgehandelte Verbindung (GRAHAM, *Soc.* 101, 749, 756). Nadeln (aus Aceton). F: 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +16,0° (Wasser; c = 2), +32,4° (Chloroform: c = 1); Rotationsdispersion in Wasser und Chloroform bei 20°: GR., *Soc.* 101, 753, 757. Bildet ein bei ca. 50° schmelzendes Dihydrat(?). — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure. $[\alpha]_D^{20}$: +22,9° (Chloroform; c = 5) (HILDITCH, *Soc.* 99, 228). — Salz der 5-Sulfo-salicylsäure. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 89, 142. — Salz des 2.4.6-Trinitro-3-methylnitraminophenols (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 140). Hellgelb. F: 172° (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* 22 [1913], 298). — Salz der 4'-Dimethylamino-azobenzolsulfonsäure-(4) (Säure des Helianthins) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 317) $C_5H_{11}N + C_{14}H_{15}O_3N_3S$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). F: 223° (STARK, DEHN, *Am. Soc.* 40, 1578). — Salz der 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 370) $C_5H_{11}N + C_6H_4O_4N_2S + {}^2/_3H_2O$. Gelb bis braungelb (MORGAN, TOMLINS, *Soc.* 111, 503).

Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Piperidin.

Verbindung $C_5H_{11}ON$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei langer Belichtung von Piperidin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 48, 183; *R. A. L.* [5] 24 I, 93). — $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 200°.

Piperidinmagnesiumhydroxyd, Piperidylmagnesiumhydroxyd $C_5H_{11}ONMg = (C_5H_{10}N)Mg \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Piperidin in Benzol und Erwärmen der Reaktions-Lösung auf 70° (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. 46, 1888; *C.* 1915 II, 540). — Wärmetönung bei der Zersetzung des Jodids mit Wasser: TSCH., TR.; bei der Reaktion des Jodids mit 1, 2 oder 3 Mol Piperidin: TSCH., TR.

Funktionelle Derivate des Piperidins.

a) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen.

N-Methyl-piperidin $C_6H_{13}N = C_5H_{10}N \cdot CH_3$ *(S. 16). B.* Beim Kochen von Piperidin mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (CLARKE, *Soc.* 101, 1807). Neben Dipiperidinomethan beim Erhitzen von Piperidin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 110—115° (HESS, WISSING, *B.* 48, 1911) oder beim Erhitzen von salzsaurem Piperidin mit Formaldehyd-Lösung und Isopropylalkohol auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 287802; *C.* 1915 II, 1033; *Frdl.* 12, 800). — Kp_{748}: 107° (B. & Co.); Kp_{760}: 107° (CL.). D_4^{15}: 0,8196; D_4^{20}: 0,8159 (CL.). n_α^{20}: 1,4355; n_γ^{20}: 1,4501 (CL.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 56,6°: CL., *Soc.* 101, 1791.

N.N-Dimethyl-piperidiniumhydroxyd $C_7H_{17}ON = C_5H_{10}N(CH_3)_2 \cdot OH$ *(S. 16). B.* Das Benzoat erhält man beim Umsetzen von Benzoesäure-[ε-brom-n-amylester] mit Dimethylamin in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts (v. BRAUN, *B.* 49, 975). — Jodid $C_7H_{16}N \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 337° (MAQUENNEscher Block) (VALEUR, LUCE, *Bl.* [4] 23, 183). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Äther. — Chloroplatinat $2C_7H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. F: 210° (v. BR.).

N-Äthyl-piperidin $C_7H_{15}N = C_5H_{10}N \cdot C_2H_5$ *(S. 17). B.* Beim Kochen von Piperidin mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (CLARKE, *Soc.* 101, 1807). Beim Erhitzen von Piperidin mit Acetaldehyd, Isopropylalkohol und Salzsäure unter Druck auf 130° (BAYER & Co.,

D. R. P. 291222; *C.* **1916** I, 863; *Frdl.* **12**, 802). — Kp_{760}: 129° (CL.). D_4^{15}: 0,8278; D_4^{20}: 0,8237 (CL.). n_α^{20}: 1,4416; n_γ^{20}: 1,4563 (CL.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei 56,6°: CL., *Soc.* **101**, 1791.

N-[β-Chlor-äthyl]-piperidin $C_7H_{14}NCl = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ *(S. 17).* — Hydrochlorid. F: 231° (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2002).

N-[β-Jod-äthyl]-piperidin $C_7H_{14}NI = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2I$ *(S. 17).* *B.* Beim Erhitzen von N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2002). — $C_7H_{14}NI + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 212°.

N-[γ-Jod-propyl]-piperidin $C_8H_{16}NI = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$ *(S. 17).* Liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbad Bis-trimethylen-bis-piperidiniumjodid(?) (Syst. No. 3460) (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2001).

N-Phenyl-piperidin $C_{11}H_{15}N = C_5H_{10}N \cdot C_6H_5$ *(S. 22).* Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure 4-Piperidino-benzylalkohol (S. 11) und 4.4'-Dipiperidino-diphenylmethan (S. 20) (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2994).

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 22).* Goldgelbe Nadeln. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1308.

N-[2.6-Dinitro-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Piperidin in alkoh. Lösung (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 166). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°.

N-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{12}O_4N_3Cl = C_5H_{10}N \cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Piperidin in alkoh. Lösung mit 1 Mol 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und 2 Mol krystallisiertem Natriumacetat (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 96). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 117—118° (Bo., BA.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 190° N-[3-Oxy-4.6-dinitro-phenyl]-piperidin (Bo., *B.* **50**, 1353).

N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-piperidin, N-Pikryl-piperidin $C_{11}H_{12}O_6N_4 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ *(S. 22).* Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1308.

N-[4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-piperidin, 4.6-Dinitro-3-piperidino-toluol $C_{12}H_{15}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Piperidinhydrochlorid mit 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2128). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 116°. — Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Piperidin auf 180—190° 4.6-Dinitro-3-piperidino-stilben (S. 9).

N-Benzyl-piperidin $C_{12}H_{17}N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 23).* Kp: 245° (CLARKE, *Soc.* **99**, 1935); Kp_{13}: 119° (CL., *Soc.* **101**, 1807). D_4^{16}: 0,9625 (CL., *Soc.* **99**, 1935); D_4^{15}: 0,9645; D_4^{20}: 0,9605 (CL., *Soc.* **101**, 1807). n_α^{16}: 1,5242 (CL., *Soc.* **99**, 1935); n_α^{20}: 1,5227; n_γ^{20}: 1,5466 (CL., *Soc.* **101**, 1807). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in alkoh. Lösung bei 56°: CL., *Soc.* **99**, 1929.

N.N-Dibenzyl-piperidiniumhydroxyd $C_{19}H_{25}ON = C_5H_{10}N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$. — Bromid $C_{19}H_{24}N \cdot Br$. *B.* Aus 1.5-Dibrom-pentan und Dibenzylamin in Chloroform (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2317). Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 253°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 200° Dibenzylamin, Benzylamin und N-Benzyl-piperidin.

N-[4.6-Dinitro-2.3-dimethyl-phenyl]-piperidin, 4.6-Dinitro-3-piperidino-o-xylol $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.6-Trinitro-o-xylol mit Piperidin in Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 988). — Orangefarbene Tafeln (aus verd. Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 98° (C., PR.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1306.

N-[2.6-Dinitro-3.4-dimethyl-phenyl]-piperidin, 3.5-Dinitro-4-piperidino-o-xylol $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5-Trinitro-o-xylol mit Piperidin in Benzol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 986). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138° (C., PR.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1306.

N-[2-Äthyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{21}N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der katalytischen Hydrierung von N-[2-Vinyl-benzyl]-piperidin (v. BRAUN, *B.* **50**, 47). — Kp_{18}: 147°. — Gibt mit Bromcyan N-Cyan-piperidin und o-Äthyl-benzylbromid. — $C_{14}H_{21}N + HCl$. Blättchen. F: 212—213°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. F: 158°. Fast unlöslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-N-[2-äthyl-benzyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = C_5H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid. F: 145—146° (v. BRAUN, *B.* **50**, 48). Leicht löslich in Alkohol.

N-[2-Vinyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{19}N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Destillation von N.N-Pentamethylen-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd unter vermindertem Druck (v. BRAUN, *B.* **49**, 2633). — Kp_{16}: 151—152°. — Gibt bei Einw. von Bromcyan in Äther o-Vinyl-benzylbromid und N-Cyan-piperidin. — $C_{14}H_{19}N + HCl$. F: 205°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 108°. — Pikrat. F: 150°. Leicht löslich in Alkohol.

N-Methyl-N-[2-vinyl-benzyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{23}ON = C_5H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{22}N \cdot I$. *B.* Aus N-[2-Vinyl-benzyl]-piperidin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 2634). F: 161°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

N-[4.6-Dinitro-3-styryl-phenyl]-piperidin, 4.6-Dinitro-3-piperidino-stilben $C_{19}H_{19}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dinitro-3-piperidino-toluol (S. 8) mit Benzaldehyd und Piperidin auf 180—190° (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2129). — Gelbrote Krystalle (aus Eisessig). F: 172°.

9-Piperidinomethylen-fluoren $C_{19}H_{19}N = C_5H_{10}N \cdot CH:C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}$. *B.* Aus 9-Formyl-fluoren und Piperidin in Alkohol (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2725). — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N-Triphenylmethyl-piperidin, Triphenyl-piperidino-methan $C_{24}H_{25}N = C_5H_{10}N \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylmethylchlorid und Piperidin in Benzol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **82**, 523). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

b) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen.

N-[β-(2.4.6-Trichlor-phenoxy)-äthyl]-piperidin, [β-Piperidino-äthyl]-[2.4.6-trichlor-phenyl]-äther $C_{13}H_{16}ONCl_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Durch Erwärmen von Piperidin mit [β-Brom-äthyl]-[2.4.6-trichlor-phenyl]-äther in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 443). — $C_{13}H_{16}ONCl_3 + HCl$. Krystalle. F: 188—189°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-[β-(2.3.6-Tribrom-4-methyl-phenoxy)-äthyl]-piperidin, [β-Piperidino-äthyl]-[2.3.6-tribrom-4-methyl-phenyl]-äther $C_{14}H_{18}ONBr_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Piperidin mit [β-Brom-äthyl]-[2.3.6-tribrom-4-methyl-phenyl]-äther in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 445). — $C_{14}H_{18}ONBr_3 + HBr$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 223—230° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4-Nitro-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 25)*. *B.* {Aus 4-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthylester] .... (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363}; vgl. EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 139). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (EI., U.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] (H. F.; EI., U.). — $C_{14}H_{18}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus wäßr. Aceton) (EI., U.).

Kohlensäure-[β-piperidino-äthylester]-[2-methoxy-4-allyl-phenylester], Eugenolkohlensäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{18}H_{25}O_4N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin und Eugenolkohlensäurechlorid in Äther (EINHORN, D. R. P. 224108; *C.* **1910** II, 518; *Frdl.* **10**, 1088). — Gelbliches Öl. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

Carbanilsäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Öl (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; *C.* **1914** I, 1534; *Frdl.* **11**, 923). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 205—207° (Zers.).

Methyl-[β-(β-piperidino-äthoxy)-äthyl]-cyanamid $C_{11}H_{21}ON_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Methyl-[β-bromäthoxy-äthyl]-cyanamid mit Piperidin (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 258). — Öl. Kp_{30}: 170—175°. — Chloroplatinat. Rote Tafeln. F: 166°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{21}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol.

2-Amino-phenol-[β-piperidino-äthyläther] $C_{13}H_{20}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 26)*. *B.* Durch Erwärmen von Piperidin mit 2-Acetamino-phenol-[β-brom-äthyläther] in Benzol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 447). — Tafeln (aus Ligroin). F: 69° bis 70° (korr.). Leicht löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — $C_{13}H_{20}ON_2 + HCl$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 184—185,5°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung.

4-Amino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 26)*. *B.* Zur Bildung nach den im *Hptw.* angegebenen Methoden vgl. a. EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 140. — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 90°. — $C_{14}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 213°. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Dihydrochlorid. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 225°. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert sauer.

4-Acetamino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{16}H_{22}O_3N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Kochen mit Acetanhydrid (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 141). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86—87°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 4-Amino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester]-dihydrochlorid. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Essigester + absol. Alkohol). F: 228°.

3.4-Diamino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{21}O_2N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3.4-Diamino-benzoesäure mit N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 174). — Nadeln (aus Benzol). F: 103°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-[β-piperidino-äthylester] (Syst. No. 3646).

Azobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[β-piperidino-äthylester], **p.p'-Azobenzoesäure-bis-[β-piperidino-äthylester]** $C_{28}H_{36}O_4N_4 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$ *(S. 27)*. Vgl. darüber auch EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 140.

Carbanilsäure-[β-piperidino-isopropylester] $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. Öl (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; *C.* **1914** I, 1534; *Frdl.* **11**, 923). — Hydrochlorid. F: 75—77°.

N-[γ-Oxy-propyl]-piperidin, γ-Piperidino-propylalkohol $C_8H_{17}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 28)*. Nach Piperidin riechendes Öl (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2002). Kp: 211°; Kp_{10}: 100°. D_0^{16}: 0,8943. $n_D^{16,4}$: 1,4509.

N-[γ-Benzoyloxy-propyl]-piperidin, Benzoesäure-[γ-piperidino-propylester] $C_{15}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2002). — Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Reagiert alkalisch. — $C_{15}H_{21}O_2N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 186°.

N-[γ-Oxy-propyl]-N-benzyl-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{25}O_2N = C_5H_{10}N(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-[γ-Oxy-propyl]-piperidin und Benzyljodid (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2002). — Jodid $C_{15}H_{24}N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 162°.

N-[δ-Oxy-butyl]-piperidin, δ-Piperidino-butylalkohol $C_9H_{19}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Verseifen von N-[δ-Benzoyloxy-butyl]-piperidin mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 973). Als Hauptprodukt beim Umsetzen von N.N-Tetramethylen-piperidiniumbromid oder -jodid mit Silberoxyd und Destillieren des Reaktionsprodukts (v. BR., *B.* **49**, 2640). — Viscoses Öl. Kp_{20}: 133—134°. — $C_9H_{19}ON + HCl$. Hygroskopische Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 160—161°. — Pikrat. F: 109°. Leicht löslich in Alkohol.

N-[δ-Benzoyloxy-butyl]-piperidin, Benzoesäure-[δ-piperidino-butylester] $C_{16}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Benzoesäure-[δ-brom-butylester] mit 2 Mol Piperidin in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 971). — Öl. Löslich in Äther. — Geht bei der Destillation in N.N-Tetramethylen-piperidiniumbenzoat (S. 11) über.

N-Methyl-N-[δ-oxy-butyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-[δ-Oxy-butyl]-piperidin bei der Einw. von Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 973). — Jodid $C_{10}H_{22}ON\cdot I$. F: 107°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

N.N-Tetramethylen-piperidiniumhydroxyd, N.N-Pentamethylen-pyrrolidiniumhydroxyd $C_9H_{19}ON = H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle N(OH)\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}$ *(S. 29)*. *B.* Das Bromid bezw. Jodid entsteht beim Erwärmen von Piperidin mit 1.4-Dibrom-butan oder 1.4-Di-

jod-butan oder von Pyrrolidin mit 1.5-Dibrom-pentan in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 972). Das Benzoat entsteht bei der Destillation von N-[δ-Benzoyloxy-butyl]-piperidin oder von N-[ε-Benzoyloxy-n-amyl]-pyrrolidin (v. B., *B.* **49**, 972, 975). — Beim Umsetzen des Bromids oder Jodids mit Silberoxyd und Destillieren der entstandenen Base erhält man N-[δ-Oxy-butyl]-piperidin und ein Produkt, das bei der Hydrierung N-Butyl-piperidin und N-Amyl-pyrrolidin liefert (v. B., *B.* **49**, 2640). — Salze: v. B., *B.* **49**, 972. — Chlorid. Hygroskopische Krystalle. — Bromid. Hygroskopisch. F: 230°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Jodid. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 178—180°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Chloroaurat. F: 255°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_9H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Färbt sich bei 220° dunkel. F: 228° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Benzoat. *B.* s. o. Öl. Leicht löslich in Wasser.

N-[ε-Oxy-n-amyl]-piperidin, ε-Piperidino-n-amylalkohol $C_{10}H_{21}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Verseifen von N-[ε-Benzoyloxy-n-amyl]-piperidin mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 974). — Öl. Kp_{22}: 150—152°. — Chloroplatinat. Sehr leicht löslich. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 65° bis 70°.

N-[ε-Benzoyloxy-n-amyl]-piperidin, Benzoesäure-[ε-piperidino-n-amylester] $C_{17}H_{25}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Piperidin und Benzoesäure-[ε-brom-n-amylester] in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 974). — Zähes Öl. Ist in kleinen Mengen bei raschem Erhitzen im Vakuum nahezu unzersetzt destillierbar. Kp_{18}: 226—228°.

N-Methyl-N-[ε-oxy-n-amyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{11}H_{25}O_2N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{24}ON\cdot I$. *B.* Aus N-[ε-Oxy-n-amyl]-piperidin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 974). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 65—70°. Leicht löslich in Alkohol.

Methyl-piperidinomethyl-äthyl-carbinol $C_{10}H_{21}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Methyl-chlormethyl-äthyl-carbinol und Piperidin im Rohr bei 115° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 151). — Öl. Kp_{18}: 101—104°.

4-Nitro-benzoesäure-[methyl-piperidinomethyl-äthyl-carbinester] $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 30)*. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Erwärmen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 151). — Gelbbraunes Öl. — $C_{17}H_{24}O_4N_2 + HI$. Gelbe Blättchen (aus Methanol oder Essigester). F: 190°.

4-Amino-benzoesäure-[methyl-piperidinomethyl-äthyl-carbinester] $C_{17}H_{26}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 30)*. Vgl. dazu auch EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 152).

N-[3-Oxy-4.6-dinitro-phenyl]-piperidin, 4.6-Dinitro-3-piperidino-phenol $C_{11}H_{13}O_5N_3 = C_5H_{10}N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von N-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-piperidin mit wasserfreiem Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 190° (BORSCHE, *B.* **50**, 1353). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 100—101°.

N-[4-Oxymethyl-phenyl]-piperidin, 4-Piperidino-benzylalkohol $C_{12}H_{17}ON = C_5H_{10}N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei längerem Erwärmen von N-Phenyl-piperidin mit überschüssigem Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2994). — Schwach riechendes, gelbes Öl. Kp_{12}: 172—176°. — Reagiert mit N-Phenyl-piperidin in Gegenwart von Zinkchlorid unter Bildung von 4.4'-Dipiperidino-diphenylmethan. — $2C_{12}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. F: 190°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

N-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$ *(S. 31)*. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-4-oxy-benzylchlorid mit Piperidin in Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 669). — Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). F: 141—143°. — Wird durch Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad zu N-[3-Amino-4-oxy-benzyl]-piperidin reduziert.

N-[3-Nitro-4-acetoxy-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren der vorangehenden Verbindung mit Acetylchlorid in Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 669). — Spaltet die Acetylgruppe leicht ab. — $C_{14}H_{18}O_4N_2 + HCl$. Gelbliche Tafeln (aus Aceton + Äther). F: 178—179°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-[2-Oxymethyl-benzyl]-piperidin, 2-Piperidinomethyl-benzylalkohol $C_{13}H_{19}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Umsetzen von N.N-Pentamethylen-isoindoliniumbromid (Syst. No. 3061) mit Silberoxyd und folgenden Destillieren im Vakuum (v. BRAUN, *B.* **49**, 2638). — Krystalle. F: 71°. Kp_{17}: 181—182°. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure das Hydrochlorid einer öligen Base, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad in N.N-Pentamethylen-isoindoliniumchlorid übergeht. —

— $C_{13}H_{19}ON + HCl$. F: 169—170°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Chloroaurat. Gelbe Blättchen. F: 103°. — $2C_{13}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 197°. — Pikrat. F: 140°. Schwer löslich in Alkohol.

N - [2 - Acetoxymethyl - benzyl] - piperidin, Essigsäure - [2 - piperidinomethyl-benzylester] $C_{15}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (v. BRAUN, *B.* **49**, 2639). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 242°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

N-[2-Benzoyloxymethyl-benzyl]-piperidin, Benzoesäure-[2-piperidinomethyl-benzylester] $C_{20}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[2-Oxymethyl-benzyl]-piperidin und Benzoylchlorid in alkoh. Lösung (v. BRAUN, *B.* **49**, 2639). — Öl. — Pikrat $C_{20}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelb. F: 120°. Schwer löslich in Alkohol.

N - [2 - Anisoyloxymethyl - benzyl] - piperidin, Anissäure-[2-piperidinomethyl-benzylester] $C_{21}H_{25}O_3N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, *B.* **49**, 2639). — Öl. — $2C_{21}H_{25}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. F: 188°.

N - Methyl - N - [2 - oxymethyl - benzyl] - piperidiniumhydroxyd $C_{14}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{22}ON\cdot I$. *B.* Durch Erwärmen von N-[2-Oxymethyl-benzyl]-piperidin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 2639). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 135°.

N - [β.γ - Dioxy - propyl] - piperidin, γ - Piperidino - propylenglykol $C_8H_{17}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 34)*. Blättchen (aus Benzol). F: 83° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 158).

γ-Piperidino-propylenglykol-mono-[4-nitro-benzoat] $C_{15}H_{20}O_5N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_2H_3(OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 35)*. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit 1 Mol 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol, neben dem Bis-[4-nitro-benzoat] (s. u.) (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 158). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff + Ligroin). F: 60—63°. — $C_{15}H_{20}O_5N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 212°.

γ-Piperidino-propylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{22}H_{23}O_8N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 35)*. *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von γ-Piperidino-propylenglykol mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf 140—150° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 160). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 108°. Färbt sich am Licht dunkler. — $C_{22}H_{23}O_8N_3 + HI$. Gelbliche Krystalle (aus Amylacetat).

γ - Piperidino - propylenglykol - mono - [4 - amino - benzoat] $C_{15}H_{22}O_3N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_2H_3(OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 35)*. *B.* {Bei der Reduktion von .... (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363}; EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 159). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 91°. — $C_{15}H_{22}O_3N_2 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 206°.

γ - Piperidino - propylenglykol - bis - [4-amino-benzoat] $C_{22}H_{27}O_4N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 35)*. *B.* {Bei der Reduktion von .... (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363}; EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 161). — Prismen (aus Methanol). F: 127°. — $C_{22}H_{27}O_4N_3 + HCl$. Nadeln (aus Essigester + Methanol). F: 210,5°.

c) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-Verbindungen.

N - Oxymethyl - piperidin, Piperidinomethanol $C_6H_{13}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 35)*. Reagiert mit Methylnitramin unter Bildung von N-Methylnitraminomethyl-piperidin (S. 13) (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 307).

Dipiperidinomethan, N.N′ - Methylen - di - piperidin $C_{11}H_{22}N_2 = (C_5H_{10}N)_2CH_2$ *(S. 36)*. *B.* {Beim Behandeln von 2 Mol Piperidin mit 1 Mol Formaldehyd .... (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2586 Anm. 1}; vgl. HESS, WISSING, *B.* **48**, 1911; BAYER & Co., D. R. P. 287802; *C.* **1915** II, 1033; *Frdl.* **12**, 801). — Kp_{14}: 103—104° (H., W.; B. & Co.). $D_4^{16,5}$: 0,9168 (CLARKE, *Soc.* **99**, 1934). $n_\alpha^{16,5}$: 1,4790 (CL.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in absol. Alkohol bei 56°: CL., *Soc.* **99**, 1932.

N-Piperidinomethyl-N′-isovaleryl-harnstoff $C_{12}H_{23}O_2N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovalerylharnstoff durch Kochen mit Piperidin und Formaldehyd in Alkohol oder durch Erhitzen mit Dipiperidinomethan auf 110—120° (EINHORN, D. R. P. 284440; *C.* **1915** II, 108; *Frdl.* **12**, 702). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94° bis 95°. Löslich in Äther.

N-Piperidinomethyl-N′-diäthylacetyl-harnstoff $C_{13}H_{25}O_2N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Diäthylacetyl-harnstoff mit Piperidin

und Formaldehyd in Alkohol (EINHORN, D. R. P. 284440; *C.* **1915** II, 108; *Frdl.* **12**, 702). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65—66°.

[d-Camphersäure]-bis-[piperidinomethyl-ureid] $C_{24}H_{42}O_4N_6$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10})$ / H_2C——$CH(CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10})$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von (nicht näher beschriebenem) [d-Camphersäure]-diureid mit Formaldehyd und Piperidin in Alkohol (EINHORN, D. R. P. 284440; *C.* **1915** II, 108; *Frdl.* **12**, 702). — F: 120—122°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Äther und Benzol.

4-Carbäthoxy-anilinoessigsäure-[piperidinomethyl-amid], N-[4-Carbäthoxy-phenyl]-glycin-piperidinomethylamid $C_{17}H_{25}O_3N_3$ = $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Carbäthoxy-anilinoessigsäureamid mit Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2998). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 102°. — $C_{17}H_{25}O_3N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. — $C_{17}H_{25}O_3N_3 + HBr$. Prismen (aus Alkohol). F: 162°.

N-Methylnitraminomethyl-piperidin $C_7H_{15}O_2N_3$ = $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Methylnitramin und N-Oxymethyl-piperidin (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 307). — Krystalle (aus Benzol, Äther oder Chloroform). F: 52°. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft langsam, zum Teil auch bei der Destillation unter 15 mm Druck sowie bei der Einw. von Wasser.

N.N'-Dinitro-N.N'-bis-piperidinomethyl-äthylendiamin $C_{14}H_{28}O_4N_6$ = $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus N.N'-Dinitro-äthylendiamin und 2 Mol N-Oxymethyl-piperidin (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 308). — Krystalle. F: 123°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser oder bei der Einw. von Kalilauge.

d) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen.

Oxim des 3-Piperidino-1.3-dimethyl-cyclohexanons-(4), 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2$ = $\frac{CH_3}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2—CH(CH_3)}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des inakt. 1.3-Dimethyl-cyclohexens-(3) (Ergw. Bd. V, S. 36) durch Behandeln mit Piperidin (WALLACH, *A.* **396**, 277). — F: 130—131°.

Oxim des 1-Piperidino-1.4-dimethyl-cyclohexanons-(2), 1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1)-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2$ = $\frac{CH_3}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2——CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des 1.4-Dimethyl-cyclohexens-(1) (Ergw. Bd. V, S. 37) durch Einw. von Piperidin (WALLACH, *A.* **396**, 269). — F: 169—170°.

Oxim des 1-Piperidino-1-isopropyl-cyclopentanons-(2), 1-Isopropyl-cyclopenten-(1)-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2$ = $\frac{(CH_3)_2CH}{C_5H_{10}N}>C<\frac{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{CH_2——CH_2}$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des 1-Isopropyl-cyclopentens-(1) (Ergw. Bd. V, S. 37) durch Erwärmen mit Piperidin in Alkohol (MEERWEIN, *A.* **405**, 152). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93,5°.

Methyl-[1-piperidino-3-methyl-cyclohexyl]-ketoxim, 1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexan-nitrolpiperidin $C_{14}H_{26}ON_2$ = $\frac{CH_3\cdot C(:N\cdot OH)}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2——CH_2}>CH_2$ *(S. 40)*. Nadeln (aus Methanol). F: 101—102° (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 145; *Soc.* **99**, 127).

Oxim des 4-Piperidino-1-methyl-4-propyl-cyclohexanons-(3), 1-Methyl-4-propyl-cyclohexen-(3)-nitrolpiperidin $C_{15}H_{28}ON_2$ = $\frac{C_2H_5\cdot CH_2}{C_5H_{10}N}>C<\frac{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{CH_2——CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des 1-Methyl-4-propyl-cyclohexens-(3) (Ergw. Bd. V, S. 43) durch Umsetzen mit Piperidin (WALLACH, *C.* **1915** II, 827; *A.* **414**, 213). — F: 150—152°.

Oxim des 1-Piperidino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexanons-(2), Nitrolpiperidin des inakt. Carvomenthens $C_{15}H_{28}ON_2$ = $\frac{CH_3}{C_5H_{10}N}>C<\frac{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{CH_2——CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des inakt. Carvomenthens (Ergw. Bd. V, S. 44) durch Behandeln mit Piperidin (WALLACH, *A.* **381**, 59). — Nadeln. F: 159°. Ziemlich schwer löslich in Methanol.

3-Brom-1-piperidino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(2), 3-Brom-1-piperidino-p-menthanon-(2) $C_{15}H_{26}ONBr = \frac{CH_3}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CO \cdot CHBr}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. Aktive Form. *B.* Aus linksdrehendem 1.3-Dibrom-p-menthanon-(2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 32) durch Einw. von 2 Mol Piperidin in Äther (CUSMANO, POCCIANTI, *R. A. L.* [5] **23 I**, 352). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°; die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen auf 130°.

2-Brom-4-piperidino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(3), 2-Brom-4-piperidino-p-menthanon-(3) $C_{15}H_{26}ONBr = \frac{(CH_3)_2CH}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2-CH_2}{CO \cdot CHBr}>CH \cdot CH_3$. Aktive Form. *B.* Aus akt. 2.4-Dibrom-menthon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 37) und 2 Mol Piperidin (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22 II**, 574). — Prismen (aus Äther). F: 127—129°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Oxim des 2-Piperidino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3), Piperidino-pinocamphon-oxim, Pinennitrolpiperidin $C_{15}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$HO \cdot N:C \cdot C(CH_3)(NC_5H_{10}) \cdot CH$ / CH_2 / $H_2C \cdot CH$ — $C(CH_3)_2$

a) Rechtsdrehende Form, [d-Pinen]-nitrolpiperidin. *B.* Aus [d-Pinen]-nitrosochlorid (Ergw. Bd. V, S. 79) und Piperidin in Alkohol (LYNN, *Am. Soc.* **41**, 365). — Krystalle (aus Wasser). F: 84°. $[\alpha]_D$: +50°.

b) Linksdrehende Form, [l-Pinen]-nitrolpiperidin. *B.* Aus [l-Pinen]-nitrosochlorid (Ergw. Bd. V, S. 79) und Piperidin in Alkohol (LYNN, *Am. Soc.* **41**, 365). — Krystalle (aus Wasser). F: 84°. $[\alpha]_D$: —50°.

c) Inaktive Form, dl-Pinen-nitrolpiperidin *(S. 42)*. F: 118—119° (BUSCHUJEW, Ж. **41**, 1484; *C.* **1910 I**, 1025).

N.N'-Salicylal-di-piperidin $C_{17}H_{26}ON_2 = (C_5H_{10}N)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 42)*. Tafeln (aus Aceton). F: 87—88° (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 333). Riecht nach Piperidin und Salicylaldehyd. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Wird durch Säuren oder Alkalilaugen in Salicylaldehyd und Piperidin gespalten.

N-[2-Nitro-4-acetyl-phenyl]-piperidin, 3-Nitro-4-piperidino-acetophenon $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-acetophenon und Piperidin in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2238). — Orangerote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90,5—91,5°.

Oxim $C_{13}H_{17}O_3N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—123° (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2238).

N-[4-Nitro-5-methyl-2-acetyl-phenyl]-piperidin, 5-Nitro-2-piperidino-4-methyl-acetophenon $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-acetophenon mit Piperidin in Alkohol (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2242). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 85°.

γ-Piperidino-ε-oxo-α-phenyl-γ-heptylen $C_{18}H_{25}ON = C_5H_{10}N \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Phenäthyl-propionyl-acetylen und Piperidin in Petroläther (ANDRÉ, *A. ch.* [8] **29**, 577). — Krystalle (aus Petroläther). F: 44°. — Liefert beim Behandeln mit krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther und wenig Alkohol α-Benzyl-α'-propionyl-aceton (A., *A. ch.* [8] **29**, 581, 583).

ω-Piperidino-ω-phenyl-acetophenon, Phenyl-[α-piperidino-benzyl]-keton, ms-Piperidino-desoxybenzoin $C_{19}H_{21}ON = C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von N-Chlor-piperidin auf Phenyl-benzyl-keton in Natriumäthylat-Lösung (RABE, *B.* **45**, 2169). — Prismen (aus Äther). F: 82°. — Gibt ein amorphes, bei 182° schmelzendes Jodmethylat.

ω-[α-Piperidino-benzyl]-acetophenon $C_{20}H_{23}ON = C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Piperidin (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 230, 251; ST., GEORGI, SCHWYZER, *J. pr.* [2] **86**, 273). — Krystalle (aus Ligroin). F: 94—95° (ST., R.). — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich, beim Erwärmen mit Wasser oder beim Aufbewahren an feuchter Luft in Piperidin und Benzalacetophenon (ST., G., SCH.). Reagiert schwach alkalisch (ST., G., SCH.). — $C_{20}H_{23}ON + HCl$. F: 123—124° (ST., G., SCH.). — Pikrat $C_{20}H_{23}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 86—88° (ST., G., SCH.).

ω-[α-Piperidino-benzal]-acetophenon, β-Piperidino-chalkon $C_{20}H_{21}ON = C_5H_{10}N \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Diese Verbindung ist mit der im *Hptw. (Bd. XX, S. 43)* als ω-Piperidino-ω-benzal-acetophenon oder ω-[α-Piperidino-benzal]-acetophenon beschriebenen Verbindung nicht identisch. — *B.* Aus Piperidin und Phenyl-benzoyl-acetylen in Petroläther (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 526; *A. ch.* [8] **29**, 577). — Gelbliche Krystalle. F: 81°. — Geht beim Behandeln mit krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther und wenig Alkohol in Dibenzoylmethan über (A., *C. r.* **152**, 1489; *A. ch.* [8] **29**, 582).

ω-Piperidino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Piperidinoacetyl-brenzcatechin $C_{13}H_{17}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 44)*. — $C_{13}H_{17}O_3N + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 257° (MANNICH, HÜBNER, *C.* **1911** II, 694).

5-Piperidino-1-benzylmercapto-anthrachinon $C_{26}H_{23}O_2NS = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 5-Piperidino-1-rhodan-anthrachinon mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Einw. von Benzylchlorid auf die erhaltene Lösung (GATTERMANN, *A.* **393**, 174). — Fast schwarze Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 210°.

5-Piperidino-1-rhodan-anthrachinon $C_{20}H_{16}O_2N_2S = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CN$. *B.* Durch Diazotieren von 1-Amino-5-piperidino-anthrachinon und Verkochen der erhaltenen Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumrhodanid (GATTERMANN, *A.* **393**, 174). — Violette Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164°.

8-Piperidino-1-methylmercapto-anthrachinon $C_{20}H_{19}O_2NS = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 8-Piperidino-1-rhodan-anthrachinon mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Behandeln der erhaltenen Lösung mit Methyljodid (GATTERMANN, *A.* **393**, 175). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 187°.

8-Piperidino-1-rhodan-anthrachinon $C_{20}H_{16}O_2N_2S = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CN$. *B.* Durch Diazotieren von 1-Amino-8-piperidino-anthrachinon und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumrhodanid (GATTERMANN, *A.* **393**, 175). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

e) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

Ameisensäure-piperidid, N-Formyl-piperidin $C_6H_{11}ON = C_5H_{10}N \cdot CHO$ *(S. 45)*. Zur Dissoziation in alkoh. Lösung vgl. RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 402.

Essigsäure-piperidid, N-Acetyl-piperidin $C_7H_{13}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 45)*. *B.* Die entsprechenden Salze entstehen beim Behandeln von Piperidin in absol. Äther mit Acetylbromid bezw. Acetylisothiocyanat im Sonnenlicht (POWELL, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1722). — Geschwindigkeit der Reaktionen mit Allylbromid und Benzylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 600. — Rhodanid $C_7H_{13}ON + HSCN$. Krystalle. F: 83—85° (P., D.).

Essigsäure-piperididoxim $C_7H_{14}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Thioessigsäure-piperidid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol (RUSSELL, *Soc.* **97**, 954). Aus Acethydroximsäure-chlorid *(Hptw. Bd. II, S. 188)* und Piperidin in Äther (R.). — Krystalle (aus Wasser). F: 91—92°. Leicht löslich in verd. Säuren. — Geht beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur in N-Acetyl-piperidin über.

Chloressigsäure-piperidid, N-Chloracetyl-piperidin $C_7H_{12}ONCl = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Piperidin und Chloracetylchlorid in absol. Äther unter Kühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 150; J., H., ROLF, *Am. Soc.* **41**, 473). — Öl. $Kp_{12,5}$: 144° (korr.) (J., H.); Kp_{17}: 151° (J., H., R.). Löslich in kaltem Wasser (J., H.). Reizt die Schleimhäute (J., H.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

Thioessigsäure-piperidid $C_7H_{13}NS = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentasulfid auf N-Acetyl-piperidin (RUSSELL, *Soc.* **97**, 954). — Tafeln (aus Alkohol). F: 60° bis 61°. — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol Essigsäure-piperididoxim (s. o.).

Isobuttersäure-piperidid, N-Isobutyryl-piperidin $C_9H_{17}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus äquimolekularen Mengen Piperidin und Isobutyrylbromid in absol. Äther im Sonnenlicht (POWELL, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1723). — $C_9H_{17}ON + HBr$. Nadeln. F: 134—135°.

Benzoesäure-piperidid, N-Benzoyl-piperidin $C_{12}H_{15}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 46)*. Zur *Darstellung* aus Piperidin und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge vgl. Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 93. — Kp_{20}: 180—184°; Kp_{130}: 240—244° (Org. Synth.). Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **103**, 2286, 2293. — $C_{12}H_{15}ON + HCl$. Hygroskopische Nadeln (DEHN, BALL, *Am. Soc.* **36**, 2100). — $2C_{12}H_{15}ON + SnCl_4$. Krystalle. F: ca. 213° (PFEIFFER, *A.* **383**, 148). Löslich in Chloroform und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{12}H_{15}ON + 2HBr + TeBr_4$. Hellrote monokline Nadeln (GUTBIER, FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 194).

Benzoesäure-piperididoxim $C_{12}H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ *(S. 47)*. *B.* In geringer Menge bei 48-stdg. Kochen von Thiobenzoesäure-piperidid mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Natriumäthylat-Lösung (RUSSELL, *Soc.* **97**, 956). — F: 150°. — Geht bei der Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur in N-Benzoyl-piperidin über.

Thiobenzoesäure-piperidid $C_{12}H_{15}NS = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Benzoesäure-piperidid mit Phosphorpentasulfid (RUSSELL, *Soc.* **97**, 955). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 65—66°. — Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Natriumäthylat-Lösung Benzoesäure-piperididoxim (S. 15).

β-Phenyl-propionsäure-piperidid, Hydrozimtsäure-piperidid $C_{14}H_{19}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Piperidin und β-Phenyl-propionylchlorid in absol. Äther im Sonnenlicht (POWELL, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1722). — $C_{14}H_{19}ON + HCl$. F: 237°.

Zimtsäure-piperidid, N-Cinnamoyl-piperidin $C_{14}H_{17}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 48)*. — $2C_{14}H_{17}ON + SnCl_4$. Blättchen. F: 221° (PFEIFFER, *A.* **383**, 149). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Äther.

Piperidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[piperidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{15}H_{19}O_2N_3Cl_2 = C_5H_{10}N \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester mit Piperidin in Alkohol (BÜLOW, HUSS, *B.* **50**, 1495). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in kaltem Alkohol und Aceton, löslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Essigester. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise. Entfärbt Permanganat in warmem Aceton sofort. Wird durch verdünnte Säuren in der Wärme zersetzt. — Die Suspension in Alkohol gibt beim Einleiten von Chlor bis zur Lösung 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid.

Piperidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureamid, Oxamidsäure-[piperidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{13}H_{16}ON_4Cl_2 = C_5H_{10}N \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureamid und Piperidin in siedendem Alkohol (BÜLOW, HUSS, *B.* **50**, 1496; vgl. a. B., NEBER, *B.* **46**, 2041). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (B., H.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Ligroin (B., H.). Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure (B., H.).

Monothiooxalsäure-amid-piperidid $C_7H_{12}ON_2S = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Man sättigt eine alkoh. Lösung von Cyanameisensäure-piperidid mit Ammoniak und darauf mit Schwefelwasserstoff (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1292). — Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 66—67°.

f) Kupplungsprodukte aus Piperidin und Kohlensäure.

Piperidin-N-carbonsäure-äthylester, Pentamethylencarbamidsäure-äthylester, Pentamethylenurethan („Piperylurethan") $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 51)*. *B.* Zur Bildung aus Chlorameisensäureäthylester und Piperidin nach SCHOTTEN (*B.* **15**, 425) vgl. ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **81**, 297. — Kp: 211—212°.

Piperidin-N-carbonsäure-[6-oxy-3-formyl-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-[6-oxy-3-formyl-phenylester], Protocatechualdehyd-3-kohlensäurepiperidid $C_{13}H_{15}O_4N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehydcarbonat beim Behandeln mit Piperidin (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, schwerer in Wasser und Toluol. Leicht löslich in rauchender Salzsäure.

Phenylhydrazon des Protocatechualdehyd-3-kohlensäurepiperidids $C_{19}H_{21}O_3N_3 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-3-kohlensäure-piperidid und Phenylhydrazin in Eisessig (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 333). — Blättchen (aus Eisessig). F: 159°. Ziemlich schwer löslich.

Piperidin-N-carbonsäure-amid, N.N-Pentamethylen-harnstoff („Piperylharnstoff") $C_6H_{12}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 54)*. *B.* Zur Bildung aus Piperidinsulfat und Kaliumcyanat vgl. WERNER, *Soc.* **105**, 932. — Prismen mit $1CHCl_3$ (aus Chloroform). — Liefert beim Erwärmen mit Dimethylsulfat das methylschwefelsaure Salz des O-Methyl-N.N-pentamethylen-isoharnstoffs (S. 17).

N.N-Dipropyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{12}H_{24}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dipropylcarbamidsäurechlorid und Piperidin (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1294). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 173°.

N.N-Diphenyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{18}H_{20}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Piperidin (DEHN, PLATT, *Am. Soc.* **37**, 2129). — Krystalle. F: 122°.

Piperidin-N-carbonsäure-piperidinomethylamid, N-Piperidinomethyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{12}H_{23}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester-O-carbonsäure-bis-chlormethyl-amid (Ergw. Bd. X, S. 34) bei Einw. von Piperidin in der Kälte (EINHORN, VON BAGH, *B.* **43**, 331). — Tafeln (aus Essigester). F: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

O-Methyl-N.N-pentamethylen-isoharnstoff $C_7H_{14}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C(O \cdot CH_3):NH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erwärmen von N.N-Pentamethylen-harnstoff mit Dimethylsulfat (WERNER, *Soc.* **105**, 931). — Öl. — $2C_7H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 144°. — Methylschwefelsaures Salz. Viscos. Leicht löslich in Wasser. Verhalten beim Erhitzen: W. — Pikrat. F: 158°.

Azodicarbonsäure-dipiperidid $C_{12}H_{20}O_2N_4 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot N:N \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus Azodicarbonsäurediäthylester bei Einw. von Piperidin in Petroläther unter Kühlung (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3020). — Goldgelbe Prismen (aus Methanol). F: 134—135° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Methanol, leicht in Alkohol und Äther.

Pentamethylenthiocarbamidsäure-O-methylester $C_7H_{13}ONS = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-O.S-dimethylester und Piperidin in der Kälte (DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 902). — Krystalline Masse. F: 23°. Kp_{16}: 120—122°. Riecht pfefferminzähnlich — Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft auf 100°.

Piperidin-N-thiocarbonsäure-amid, N.N-Pentamethylen-thioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 57)*. Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343.

N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{12}H_{16}N_2S = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 57)*. Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in Alkohol und von Äthyljodid in Methanol und Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 344, 345.

N-p-Tolyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 57)*. Liefert beim Kochen mit Chloressigsäure in Wasser 3-p-Tolyl-2.4-dioxo-thiazolidin (Syst. No. 4298) (JOHNSON, PFAU, HODGE, *Am. Soc.* **34**, 1046).

N-[δ-Phenyl-butyl]-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{16}H_{24}N_2S = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus δ-Phenyl-butylsenföl und Piperidin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2194). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 65°.

Piperidin-N-dithiocarbonsäure, Pentamethylendithiocarbamidsäure $C_6H_{11}NS_2 = C_5H_{10}N \cdot CS_2H$ *(S. 58)*. *B.* Das Piperidinsalz entsteht aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff beim Kochen mit Piperidin, neben anderen Produkten (RAFFO, BALDUZZI, *G.* **47** I, 72). — Piperidinsalz $C_5H_{11}N + C_6H_{11}NS_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 169—170°.

g) Kupplungsprodukte aus Piperidin und Glykolsäure.

Piperidinoessigsäure, Pentamethylenglycin $C_7H_{13}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 59)*. — $Cu(C_7H_{12}O_2N)_2$. Veilchenblau (LEY, *B.* **47**, 2951). Addiert bei gewöhnlicher Temperatur 5 Mol Ammoniak. — $Cu(C_7H_{12}O_2N)_2 + 4H_2O$. Lichtabsorption in Wasser und in Alkohol: L., HEGGE, *B.* **48**, 74, 79.

Piperidinoessigsäure-[trichlor-tert.-butylester] $C_{11}H_{18}O_2NCl_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. *B.* Aus Piperidin und Chloressigsäure-[trichlor-tert.-butylester] (WOLFFENSTEIN, LOEWY, BACHSTEZ, *B.* **48**, 2042). — Krystalle. Schmeckt intensiv bitter. Physiologische Wirkung: W., L., B., *B.* **48**, 2038.

3-Nitro-4-piperidinoacetamino-benzoesäureäthylester $C_{16}H_{21}O_5N_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-chloracetamino-benzoesäureäthylester beim Kochen mit Piperidin in Benzol (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 169). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 70—71°. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht bei 30—35° 3-Amino-4-piperidinoacetamino-benzoesäureäthylester, bei höherer Temperatur 2-Piperidinomethyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-äthylester.

3-Piperidinoacetamino-4-lactylamino-phenetol $C_{18}H_{27}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chloracetamino-4-lactylamino-phenetol beim Erwärmen mit Piperidin und Natriumacetat im Rohr auf 60—70° (MARON, BLOCH, *B.* **47**, 723). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren.

3-Amino-4-piperidinoacetamino-benzoesäureäthylester $C_{16}H_{23}O_3N_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-piperidinoacetamino-benzoesäureäthylester bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterhalb 35° (EINHORN, UHLFELDER,

A. 371, 169). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 103°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 2-Piperidinomethyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-äthylester. — Hydrochlorid. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 204°. Sehr leicht löslich in Wasser.

3.4-Bis-piperidinoacetamino-benzoesäuremethylester $C_{22}H_{32}O_4N_4 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus 3.4-Bis-chloracetamino-benzoesäuremethylester beim Kochen mit Piperidin in Benzol (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 167). — Krystalle (aus Ligroin). F: 108°.

Piperidinoessigsäure-methylbetain $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}\overset{+}{N}(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$ *(S. 60)*. Eine Verbindung $C_8H_{15}O_2N$, die vielleicht mit Piperidinoessigsäure-methylbetain identisch ist, isolierte FUNK (*Biochem. J.* 7, 85) aus Citronensaft.

Äthoxyessigsäurepiperidid $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthoxyessigsäurepiperidid (S. 19) beim Erwärmen mit Natrium in Äther (WOHL, MYLO, *B.* 45, 332). — Öl. $Kp_{0,1}$: 72—74°. Leicht löslich in Wasser; scheidet sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung wieder aus.

h) Kupplungsprodukte aus Piperidin und weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

3-Nitro-4-piperidino-benzoesäure $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-piperidino-benzonitril mit Schwefelsäure und Essigsäure (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2231). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 202° bis 203° (Zers.).

3-Nitro-4-piperidino-benzonitril $C_{12}H_{13}O_2N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril mit Piperidin und krystallisiertem Natriumacetat in Alkohol (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2231). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. — Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure unter Kühlung 3-Amino-4-piperidino-benzonitril, beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol 6-Chlor-3-amino-4-piperidino-benzonitril.

4.6-Dinitro-3-piperidino-phenylessigsäureäthylester $C_{15}H_{19}O_6N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylessigsäureäthylester oder aus α-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester beim Erwärmen mit Piperidin in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, BAHR, *A.* 402, 95). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°.

dl-Mandelsäure-piperidid $C_{13}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Mandelsäureäthylester und Piperidin bei 120° (MCKENZIE, MARTIN, RULE, *Soc.* 105, 1586).— Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75—76°. — Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid: MCK., M., R.

3-Oxy-4-[α-piperidino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{24}H_{25}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Piperidin (ROSLAV, *M.* 34, 1511). — Grünlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. Die Lösungen fluorescieren grün. Gibt mit heißer konzentrierter Schwefelsäure beim Erhitzen eine vorübergehende rote Färbung. Mit Ferrichlorid erhält man eine dunkelviolette Färbung. — $C_{24}H_{25}O_3N + HCl$. Krystallin. F: 174—175° (Zers.). An der Luft ziemlich unbeständig.

3-Oxy-4-[4-nitro-α-piperidino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{24}H_{24}O_5N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Piperidin in Benzol (SEIB, *M.* 34, 1583). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 176,5—177°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Die Lösung in Methanol wird durch Ferrichlorid erst grün, dann braun, schließlich dunkelblauviolett gefärbt.

3-Oxy-4-[α-piperidino-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{27}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester beim Kochen mit Piperidin in Benzol (REBEK, *M.* 34, 1541). — Nadeln (aus Ligroin oder Aceton). F: 172—173,5°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff sowie in heißem Äther, Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Die Lösungen in Chloroform, Alkohol und Benzol sind gelb und fluorescieren stark. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine schwach blauviolette Färbung, in der Wärme rotgrüne Fluorescenz; Zusatz von wenig Salpetersäure bewirkt gelbgrüne Färbung. Mit Ferrichlorid tritt eine dunkelrotviolette Färbung auf.

In saurer Lösung linksdrehende Piperidinobernsteinsäure, N.N-Pentamethylen-asparaginsäure $C_9H_{15}O_4N = C_5H_{10}N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Brom-bernsteinsäure beim Behandeln mit Piperidin in Methanol (LUTZ, Ж. **41**, 1577; *C.* **1910 I**, 909). — Krystallpulver. F: 179—180°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. $[\alpha]_D$: —5° (verd. Schwefelsäure; c = 1), +5,7° (verd. Natronlauge; c = 1,5).

α-Piperidino-α.β-dicyan-äthylen $C_9H_{11}N_3 = C_5H_{10}N\cdot C(CN){:}CH\cdot CN$. *B.* Aus Dicyanacetylen beim Behandeln mit Piperidin in Äther bei —70° in einer Wasserstoff-Atmosphäre (MOUREU, BONGRAND, *C. r.* **158**, 1095; *A. ch.* [9] **14**, 42). — Braunes, sehr dickes Öl, das langsam krystallisiert. — Wird durch verd. Schwefelsäure bei 100° in Blausäure, Piperidin und Cyanessigsäure gespalten.

3-Oxy-4-[α-piperidino-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{27}O_4N = C_5H_{10}N\cdot CH[C_6H_4(O\cdot CH_3)]\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Piperidin in Benzol (WEISHUT, *M.* **34**, 1562). — Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 166—167°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigester, leicht in Aceton und Chloroform, schwer in Ligroin, Äther, Methanol und Alkohol. — Die alkoh. Lösung wird bei Zusatz von Ferrichlorid violett.

i) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-carbonsäuren.

Diäthoxyessigsäure-piperidid $C_{11}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 66)*. Liefert beim Erwärmen mit Natrium in Äther Äthoxyessigsäurepiperidid (S. 18) (WOHL, MYLO, *B.* **45**, 332).

Campher-carbonsäure-(3)-piperidid, Camphocarbonsäure-piperidid $C_{16}H_{25}O_2N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot CO\cdot NC_5H_{10}\end{smallmatrix}$ *(S. 66)*. *B.* Beim Erhitzen von d-Camphocarbonsäuremethylester mit Piperidin (GLOVER, LOWRY, *Soc.* **101**, 1907). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (GL., L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 729). F: 104° (bei schnellem Erhitzen) (GL., L.). Löslichkeit in Heptan: L., GL., *Soc.* **103**, 923. $[\alpha]_{546}$: +24,9° (Anfangsdrehung; Benzol; c = 5), +111° (Alkohol) (GL., L.; L., GL., *Soc.* **103**, 917). Mutarotation verschiedener Präparate in Benzol: L., GL. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: L., DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 902. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine blaugrüne Färbung (GL., L.).

3-Brom-campher-carbonsäure-(3)-piperidid $C_{16}H_{24}O_2NBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CBr\cdot CO\cdot NC_5H_{10}\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Campher-carbonsäure-(3)-piperidid beim Behandeln mit Brom in Eisessig (GLOVER, LOWRY, *Soc.* **101**, 1908). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°; $[\alpha]_D$: —71,2° (Alkohol) (GL., L.). Rotationsdispersion in Alkohol: GL., L. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: L., DESCH, SOUTHGATE, *Soc.* **97**, 902.

Phenylbrenztraubensäure-piperidid $C_{14}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-oxymaleinsäureanhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 284) und Piperidin (BOUGAULT, *C. r.* **162**, 762). — F: 58°.

1-Piperidino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{20}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Piperidin in Gegenwart von Soda, Natriumdicarbonat und Kupferpulver in Wasser (BASF, D. R. P. 247411; *C.* **1912 II**, 213; *Frdl.* **10**, 603). — Rote Flocken.

3-Oxy-4-[α-piperidino-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{25}O_4N = C_5H_{10}N\cdot CH[C_6H_4(CHO)]\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester beim Kochen mit Piperidin in Chloroform (LUGNER, *M.* **36**, 163). — Blättchen (aus Äther + Chloroform). F: 171°. — Farbreaktionen: L.

k) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy- und Oxo-aminen.

α.β-Dipiperidino-äthan, N.N'-Äthylen-di-piperidin $C_{12}H_{24}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$ *(S. 67)*. $D_4^{16,5}$: 0,9236; $n_\alpha^{16,5}$: 1,4872 (CLARKE, *Soc.* **99**, 1934). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in Alkohol bei 56°: CL., *Soc.* **99**, 1929, 1933.

N.N'-Äthylen-di-piperidin-bis-hydroxybenzylat, N.N'-Dibenzyl-N.N'-äthylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{26}H_{40}O_2N_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{10})(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. — Dijodid $C_{26}H_{38}N_2I_2$. *B.* Aus N.N'-Äthylen-dipiperidin beim Erwärmen mit Benzyljodid (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2003). Prismen (aus Alkohol). F: 205—206°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

α.γ-Dipiperidino-propan, N.N'-Trimethylen-di-piperidin $C_{13}H_{26}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$ *(S. 68)*. D_4^{17}: 0,9175; n_α^{17}: 1,4852 (CLARKE, *Soc.* **99**, 1934). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in Alkohol bei 56°: CL., *Soc.* **99**, 1933.

α-Äthylamino-δ-piperidino-butan, N-[δ-Äthylamino-butyl]-piperidin, N-Äthyl-N'.N'-pentamethylen-putrescin $C_{11}H_{24}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Piperidino-δ-[äthyl-cyan-amino]-butan beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 155° (v. BRAUN, *B.* **44**, 1257). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 125—126°. — $C_{11}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 216—217° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{24}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 113°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

α-Propylamino-δ-piperidino-butan, N-[δ-Propylamino-butyl]-piperidin, N-Propyl-N'.N'-pentamethylen-putrescin $C_{12}H_{26}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Piperidino-δ-[propyl-cyan-amino]-butan beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 155° (v. BRAUN, *B.* **44**, 1256). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 130°. — $C_{12}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 217° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{26}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 139—140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

α-Piperidino-δ-[äthyl-cyan-amino]-butan, N-[δ-(Äthyl-cyan-amino)-butyl]-piperidin, N-Äthyl-N'.N'-pentamethylen-N-cyan-putrescin $C_{12}H_{23}N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-pyrrolidin mit Bromcyan und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Piperidin (v. BRAUN, *B.* **44**, 1257). — Kp_{16}: 182°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 155° α-Äthylamino-δ-piperidino-butan.

α-Piperidino-δ-[propyl-cyan-amino]-butan, N-[δ-(Propyl-cyan-amino)-butyl]-piperidin, N-Propyl-N'.N'-pentamethylen-N-cyan-putrescin $C_{13}H_{25}N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Propyl-pyrrolidin bei Einw. von Bromcyan in Äther und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Piperidin (v. BRAUN, *B.* **44**, 1255). — Dickes Öl. Kp_{16}: 191—192°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 155° α-Propylamino-δ-piperidino-butan.

α.ζ-Dipiperidino-hexan, N.N'-Hexamethylen-di-piperidin $C_{16}H_{32}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus 1.6-Dijod-hexan und Piperidin in Alkohol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **43**, 2861). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 198°. — Chloroplatinat. F: 230°. Unlöslich in Wasser. — Pikrat. Schwärzt sich bei 195°; ist bei 208° völlig geschmolzen. Fast unlöslich in Alkohol.

N.N'-Dimethyl-N.N'-hexamethylen-di-piperidin-bis-hydroxymethylat $C_{18}H_{40}O_2N_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{10})(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{18}H_{38}N_2I_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 240° (v. BRAUN, *B.* **43**, 2862). Schwer löslich in heißem Alkohol.

ω-Methylamino-ω'-piperidino-o-xylol, N-[2-Methylaminomethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{22}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445** [1925], 250. — *B.* Beim Erhitzen von N.N-o-Xylylen-piperidiniumbromid (S. 92) mit wäßr. Methylamin-Lösung im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2314). — Öl. Kp_{15}: 160—165° (SCH., W.).

ω-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-ω'-piperidino-o-xylol, N-{2-[(Benzolsulfonyl-methyl-amino)-methyl]-benzyl}-piperidin $C_{20}H_{26}O_2N_2S = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445** [1925], 250. — *B.* Aus ω-Methylamino-ω'-piperidino-o-xylol (s. o.) beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2315). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87°; leicht löslich in Alkohol (SCH., W.).

4-Nitro-2-benzamino-1-[β-piperidino-propyl]-benzol, N-[β-(4-Nitro-2-benzamino-phenyl)-isopropyl]-piperidin $C_{21}H_{25}O_3N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-2-benzamino-1-[β-chlor-propyl]-benzol und Piperidin in Alkohol bei 100° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3182). — F: 117°.

4.4'-Dipiperidino-diphenylmethan $C_{23}H_{30}N_2 = C_5H_{10}N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Neben 4-Piperidino-benzylalkohol beim Erwärmen von N-Phenyl-piperidin mit überschüssigem Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2994). Aus N-Phenyl-piperidin beim Behandeln mit 4-Piperidino-benzylalkohol in Gegenwart von Zinkchlorid (v. BR., KR.). Beim Kochen von 4.4'-Diamino-diphenylmethan mit 1.5-Dibrom-pentan in

Alkohol (v. BR., KR.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{23}H_{30}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich von 235° an. Schwer löslich in heißem Wasser.

4.4'-Dipiperidino-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{25}H_{38}O_2N_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(C_5H_{10})(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{25}H_{36}N_2I_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 217° (Zers.) (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2994). Schwer löslich in Alkohol.

6-Dimethylamino-4'-piperidino-3-isopropyl-diphenylmethan, N-[4-(6-Dimethylamino-3-isopropyl-benzyl)-phenyl]-piperidin $C_{23}H_{32}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Dimethylamino-3-isopropyl-benzylalkohol beim Behandeln mit N-Phenylpiperidin in Gegenwart von Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3465). — Öl. Kp_9: 260—266°. — Chloroplatinat. F: 219—220°. — Pikrat. Schmilzt unscharf bei 100—105°. Unbeständig.

$N(CH_3)_2$ / $\cdot CH_2\cdot$ / $\cdot NC_5H_{10}$ / $CH(CH_3)_2$

4-Nitro-benzoesäure-[β.β'-dipiperidino-isopropylester] $C_{20}H_{29}O_4N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus β.β'-Dipiperidino-isopropylalkohol beim Kochen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 154). — Öl. — $C_{20}H_{29}O_4N_3 + 2HI$. Citronengelbe Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 232°.

4-Amino-benzoesäure-[β.β'-dipiperidino-isopropylester] $C_{20}H_{31}O_2N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$ *(S. 74)*. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-[β.β'-dipiperidino-isopropylester] (s. o.) durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 155). — Prismen (aus Äther). F: 137,5°. — $C_{20}H_{31}O_2N_3 + 2HCl$. Nadeln (aus Methanol + Essigester). F: 261°.

N-[4.6-Dinitro-5-amino-2-äthoxy-phenyl]-piperidin, 3.5-Dinitro-4-amino-2-piperidino-phenetol $C_{13}H_{18}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-phenetol beim Erwärmen mit Piperidin in Alkohol (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 679; *J. pr.* [2] **88**, 326; *C.* **1913** II, 858). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 143° bis 144°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

$O\cdot C_2H_5$ / $C_5H_{10}N\cdot$ / $\cdot NO_2$ / O_2N NH_2

N-[4.6-Dinitro-5-acetamino-2-methoxy-phenyl]-piperidin, 3.5-Dinitro-4-acetamino-2-piperidino-anisol $C_{14}H_{18}O_6N_4 = C_5H_{10}N\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-anisol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 195) beim Erhitzen mit Piperidin auf 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 987). — Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei ca. 138°, wird darauf teilweise wieder fest und schmilzt dann bei 171—173°.

N-[3-Amino-4-oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{18}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus N-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-piperidin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 669). — $C_{12}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). Erweicht bei ca. 135° und zersetzt sich bei ca. 180°. Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine anfangs rote, dann orangebraune Färbung.

2.5-Dipiperidino-p-chinon $C_{16}H_{22}O_2N_2 = (C_5H_{10}N)_2C_6H_2(:O)_2$ *(S. 75)*. F: 172° (SCHMIDT, SIGWART, *B.* **46**, 1495).

3.6-Dichlor-2.5-dipiperidino-p-chinon $C_{16}H_{20}O_2N_2Cl_2 = (C_5H_{10}N)_2C_6Cl_2(:O)_2$. *B.* Beim Behandeln von Piperidin mit Chloranil in heißem Alkohol (SCHMIDT, SIGWART, *B.* **46**, 1496). — Blauschwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°.

1-Amino-5-piperidino-anthrachinon $C_{19}H_{18}O_2N_2$, Formel I. Braunrote Tafeln (aus Pyridin). F: 149° (GATTERMANN, *A.* **393**, 174).

1-Amino-8-piperidino-anthrachinon $C_{19}H_{18}O_2N_2$, Formel II. Dunkelviolette Krystalle (aus verd. Pyridin). F: 180° (GATTERMANN, *A.* **393**, 174).

I. NH_2 / CO / CO / $C_5H_{10}N$ II. $C_5H_{10}N$ / NH_2 / CO / CO

l) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Amino-carbonsäuren.

4-Arsono-phenylglycin-piperidid $C_{13}H_{19}O_4N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Kochen von Chloressigsäure-piperidid mit Arsanilsäure in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1593). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 218—221°. Löslich in heißem Methanol, schwer löslich in heißem Wasser.

5-Nitro-2-amino-benzoesäure-piperidid $C_{12}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Piperidin auf das entsprechende Nitroisatosäureanhydrid $O_2N\cdot C_6H_3<^{CO\cdot O}_{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 4298) (BAYER & Co., D. R. P. 309951; *C.* 1919 II, 179; *Frdl.* 13, 489). — F: 163—164°. — Überführung in Azofarbstoffe: B. & Co.

NH_2 / O_2N / $\cdot CO\cdot NC_5H_{10}$

Carbäthoxyamino-malonsäure-nitril-piperidid, N-[Carbäthoxyamino-cyanacetyl]-piperidin $C_{11}H_{17}O_3N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus $\beta.\beta$-Dichlor-α-carbäthoxyimino-propionsäurenitril (Ergw. Bd. III/IV, S. 221) beim Behandeln mit Piperidin in Äther und Lösen des Reaktionsprodukts in konz. Salzsäure (DIELS, GUKASSIANZ, *B.* 43, 3318). — Krystalle (aus Methanol). F: 131,5—132,5° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser und in Petroläther, leicht in anderen Lösungsmitteln.

3-Amino-4-piperidino-benzonitril $C_{12}H_{15}N_3 = C_5H_{10}N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-4-piperidino-benzonitril bei Einw. von Zinnchlorür und rauchender Salzsäure unter Kühlung (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2232). — Krystalle. F: 68° bis 69°. Kp_{16}: 203—204°.

6-Chlor-3-amino-4-piperidino-benzonitril $C_{12}H_{14}N_3Cl = C_5H_{10}N\cdot C_6H_2Cl(NH_2)\cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-4-piperidino-benzonitril beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2231). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 78—79°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

m) Kupplungsprodukte aus Piperidin und C-Arsen-Verbindungen.

2.6-Dinitro-1-piperidino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-4-piperidino-phenylarsonsäure[1] $C_{11}H_{14}O_7N_3As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dinitro-1-methoxybenzol-arsonsäure-(4) mit 50%iger Piperidin-Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 294276; *C.* 1916 II, 780; *Frdl.* 13, 978). — Gelbe Krystalle. Mäßig löslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Zinnchlorür-Lösung bei Gegenwart von Kaliumjodid 3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-dipiperidino-arsenobenzol.

O_2N / $C_5H_{10}N\cdot$ $\cdot AsO(OH)_2$ / O_2N

3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-dipiperidino-arsenobenzol $C_{22}H_{32}N_6As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — **Hydrochlorid.** Leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 294276; *C.* 1916 II, 780; *Frdl.* 13, 978).

H_2N NH_2 / $C_5H_{10}N\cdot$ $\cdot As:As\cdot$ $\cdot NC_5H_{10}$ / H_2N NH_2

n) Kupplungsprodukte aus Piperidin und heterocyclischen Verbindungen.

6-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cumaran-carbonsäure-(2)-piperidid $C_{22}H_{25}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cumaran-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 462) beim Erhitzen mit Piperidin auf 230—240° (STOERMER, FRIEMEL, *B.* 44, 3260). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 148—149°.

$CH_3\cdot$ … $CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / O — $CH\cdot CO\cdot NC_5H_{10}$

2-Piperidino-4-oxy-furan-carbonsäure-(3)-äthylester bezw. 2-Piperidino-4-oxo-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{17}O_4N$ = $HO\cdot C\text{—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $HC\cdot O\cdot C\cdot NC_5H_{10}$ bezw. $OC\text{—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $H_2C\cdot O\cdot C\cdot NC_5H_{10}$, „Piperidino-isotetron-$\alpha$-carbonsäureäthylester". *B.* Aus 4-Oxy-2-äthoxy-furan-carbonsäure-(3)-äthylester bei Einw. von Piperidin (BENARY, *B.* 45, 3685). — Krystalle. F: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther.

[d-Campher]-β-sulfonsäure-pseudopiperidid $C_{15}H_{25}O_3NS$, Formel I oder Formel II (*S.* 79). Die im *Hptw.* unter dieser Überschrift abgehandelte Verbindung wird von GRAHAM (*Soc.* 101, 749) als Piperidinsalz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (S. 7) erkannt.

I. O_2S———O / HC—$C(CH_3)$—$C\cdot NC_5H_{10}$ / $C(CH_3)_2$ / H_2C—CH——CH_2

II. H_2C—SO_2—O / H_2C—C———$C\cdot NC_5H_{10}$ / $C(CH_3)_2$ / H_2C—CH——CH_2

[1]) Zur Bezeichnung „Arsonsäure" vgl. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 425 Anm. und S. 448 Anm.

α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure-pseudopiperidid $C_{15}H_{24}O_3NBrS$, Formel I oder Formel II *(S. 79)*. Zur Konstitution vgl. GRAHAM, *Soc.* **101**, 757.

```
     O2S ———————— O                          H2C—SO2—O
I.   HC—C(CH3)—C·NC5H10              II.   H2C—C ———— C·NC5H10
     |   C(CH3)2  |                           |   C(CH3)2  |
     H2C—CH ———— CHBr                        H2C—CH ———— CHBr
```

S. 79, Z. 17 v. o. statt: „F: 113°“ lies: „F: 123°“.

Tetrahydropiperinsäure-piperidid, Tetrahydropiperin $C_{17}H_{23}O_3N = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. *B.* Aus Piperin bei Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumchlorür oder Platinchlorid in salzsaurer Lösung (SKITA, FRANCK, *B.* **44**, 2866) oder in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (BORSCHE, *B.* **44**, 2943; PAAL, *B.* **45**, 2225; SK., MEYER, *B.* **45**, 3586). — Öl von unangenehm basischem Geruch (SK., FR.). Kp_{14}: 268—269° (SK., M.); Kp_{16}: 280° (B.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Piperidin und Tetrahydropiperinsäure (B.).

Piperinsäure-piperidid, Piperin $C_{17}H_{19}O_3N = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ *(S. 79)*. Prismen (aus Essigester) (TUNMANN, *C.* **1918** II, 675). Kondensation von unterkühlten Dämpfen: STARINKEWITSCH, TAMMANN, *Ph. Ch.* **85**, 576. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2293; einer alkoh. Lösung: DOBBIE, FOX, *Soc.* **103**, 1194. Löslichkeit in Trichloräthylen bei 15°: 9,83% (WESTER, *C.* **1915** I, 248); in 50%igem wäßrigem Pyridin bei 20—25°: ca. 11%, in wasserfreiem Pyridin ca. 23% (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1401). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: ca. 1×10^{-14} (aus konduktometrischen Titrationen ermittelt) (v. WEISSE, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* **14**, 269, 275). — Piperin läßt sich in Tetrahydropiperin überführen durch Behandeln mit Wasserstoff in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Palladiumchlorür oder Platinchlorid (SKITA, FRANCK, *B.* **44**, 2866) oder in verd. Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* **44**, 2943; PAAL, *B.* **45**, 2225; SK., MEYER, *B.* **45**, 3586). Reaktion mit Benzophenon im Licht: PATERNÒ, *G.* **44** II, 103. — Einw. auf die Keimung von Samen: SIGMUND. *Bio. Z.* **62**, 302. — Zur Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL vgl. DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 277. Nachweis im Pfefferpulver durch Krystallisation aus Essigester: TUNMANN, *C.* **1918** II, 675.

$C_{17}H_{19}O_3N + HCl$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol mit gelber Farbe, fast unlöslich in Ligroin und Äther (PFEIFFER, *A.* **383**, 152). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{17}H_{19}O_3N + 2HCl$. Orangefarbenes Pulver. Verliert an der Luft schnell Chlorwasserstoff (PF.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{17}H_{19}O_3N + HBr$. Gelbes krystallines Pulver. Schmilzt bei etwa 170° zu einer roten Flüssigkeit (PF.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol mit gelber Farbe, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser und wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur vollständig hydrolysiert. — $2C_{17}H_{19}O_3N + SnCl_4$. Tiefgelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwärzung (PF., *A.* **383**, 149). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther. Die Lösungen in Chloroform und Benzol sind gelb. Beständig gegen kaltes Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $2C_{17}H_{19}O_3N + 2HCl + SnCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen (PF.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol mit gelber Farbe, fast unlöslich in Ligroin. Wird durch kaltes Wasser hydrolysiert. — $2C_{17}H_{19}O_3N + SnBr_4$. Tiefgelber, krystalliner Niederschlag. Schmilzt bei 183° zu einer schwarzen Masse (PF.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Wird durch siedendes Wasser sowie durch siedendes wäßriges Ammoniak zersetzt. — $2C_{17}H_{19}O_3N + 2HBr + SnBr_4$. Tiefgelbe Krystalle. F: 182—184° (Zers.) (PF.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol mit gelber Farbe, fast unlöslich in Ligroin und Äther. Wird durch kaltes Wasser zersetzt. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{17}H_{19}O_3N + C_6H_3O_6N_3$. Scharlachrote Nadeln. F: 130° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346).

Methyl-[4.5-methylendioxy-2-piperidino-methyl-β-phenäthyl]-cyanamid $C_{17}H_{23}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyl-[4.5-methylendioxy-2-brommethyl-β-phenäthyl]-cyanamid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 771) beim Erwärmen mit Piperidin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 2627). — Krystalle (aus Äther). F: 155°.

```
H2C<O—C6H2—CH2·NC5H10
   <O—     —CH2·CH2·N(CH3)·CN
```

o) Kupplungsprodukte aus Piperidin und anorganischen Stoffen.

N-[4-Nitro-phenylmercapto]-piperidin, S-[4-Nitro-phenyl]-N.N-pentamethylen-thiohydroxylamin $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_5H_{10}N\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-

phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 160) und Piperidin (ZINCKE, LENHARDT, *A.* **400**, 19 Anm.). — Gelbe Tafeln (aus Hexan). F: 45°.

N-Chlor-piperidin $C_5H_{10}NCl$ *(S. 81)*. Einw. von Kupferpulver: WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 153. Bei Einw. von Phenyl-benzyl-keton in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht Phenyl-[α-piperidino-benzyl]-keton (RABE, *B.* **45**, 2169).

Schwefligsäure-monopiperidid, Piperidin-N-sulfinsäure $C_5H_{11}O_2NS = C_5H_{10}N \cdot SO_2H$ *(S. 82)*. Ebullioskopisches Verhalten in Methanol und kryoskopisches Verhalten in Wasser: MARINO, TONINELLI, *R. A. L.* [5] **21** II, 99; *G.* **43** I, 410. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: M., T. Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigester: M., T.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-piperidid, Phenol-sulfonsäure-(4)-piperidid, N-[4-Oxy-benzolsulfonyl]-piperidin $C_{11}H_{15}O_3NS = C_5H_{10}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-piperidid beim Kochen mit Alkohol (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* **415**, 59). — Krystalle (aus Benzol). F: 132—133°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, fast unlöslich in Äther.

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-piperidid, N-[4-Acetoxy-benzolsulfonyl]-piperidin $C_{13}H_{17}O_4NS = C_5H_{10}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid bei Einw. von Piperidin in Äther (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* **415**, 58). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—116°. — Wird durch kurzes Kochen mit Alkohol unter Bildung von 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-piperidid und Essigester verseift.

[d-Campher]-β-sulfonsäure-piperidid $C_{15}H_{25}O_3NS$, Formel I oder II *(S. 82)*. *B.* Zur Bildung aus Piperidin und [d-Campher]-β-sulfonsäurechlorid vgl. GRAHAM, *Soc.*

```
     C5H10N·SO2·HC—C(CH3)—CO              H2C—C(CH2·SO2·NC5H10)·CO
I.             |  C(CH3)2  |         II.   |   C(CH3)2             |
             H2C—CH———CH2                  H2C—CH——————————————CH2
```

101, 755. — F: 46—47°. $[\alpha]_D^{20}$: +33,4° (Chloroform; c = 0,6). Rotationsdispersion in Chloroform: GR.

Selenigsäure-monopiperidid, Piperidin-N-seleninsäure $C_5H_{11}O_2NSe = C_5H_{10}N \cdot SeO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Piperidin mit Selenigsäureanhydrid in Benzol unter Kühlung (MARINO, SQUINTANI, *R. A. L.* [5] **20** II, 667; *G.* **42** I, 419). — Hygroskopische krystalline Masse. F: 70—71° (unkorr.); unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Methanol und Aceton (M., SQU.). Ebullioskopisches Verhalten in Methanol und kryoskopisches Verhalten in Wasser: M., TONINELLI, *R. A. L.* [5] **21** II, 99; *G.* **43** I, 410. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: M., T. Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigester: M., T.

N-Nitroso-piperidin $C_5H_{10}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot NO$ *(S. 83)*. *B.* Aus Piperidin-nitrit beim Erhitzen auf 120—140° (NEOGI, *Soc.* **99**, 1599). — Kp_{20}: 109—110° (BACKER, *R.* **32**, 40). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und einer Lösung in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **103**, 2286, 2293. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 339. — Zur elektrolytischen Reduktion vgl. B.

N-Nitro-piperidin $C_5H_{10}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot NO_2$ *(S. 84)*. Kp_{15}: 117°; Kp_{30}: 124—125° (BACKER, *R.* **31**, 154). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in saurer oder alkalischer Lösung N-Amino-piperidin.

Phenylphosphonsäure-anilid-piperidid[1]) $C_{17}H_{21}ON_2P = C_5H_{10}N \cdot PO(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus „Phenyloxyphosphazobenzol" (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 429) beim Erhitzen mit Piperidin auf 150° (MICHAELIS, *A.* **407**, 326). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212°.

Phosphorsäure-dichlorid-piperidid, „Piperidin-N-oxychlorphosphin" $C_5H_{10}ONCl_2P = C_5H_{10}N \cdot POCl_2$ *(S. 87)*. Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure Diphenylphosphinsäure (MICHAELIS, WEGNER, *B.* **48**, 317). Beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid in Xylol auf 180° erhält man dimeres Phosphorsäure-piperidid-anil (S. 25) (M., *A.* **407**, 312).

---

[1]) Zur Bezeichnung „Phosphonsäure" vgl. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 425 Anm.

Dimeres Phosphorsäure - piperidid - anil, „Oxyphosphazobenzolpiperidid" $C_{22}H_{30}O_2N_4P_2 = C_5H_{10}N\cdot PO<{N(C_6H_5) \atop N(C_6H_5)}>PO\cdot NC_5H_{10}$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MICHAELIS, *A.* 407, 312). — *B.* Aus dimerem Phosphorsäure-chlorid-anil (Ergw. Bd. XII, S. 296) beim Erhitzen mit 2 Mol Piperidin-hydrochlorid und etwas Xylol erst auf 120°, dann auf 180° (M., *A.* 407, 311). Aus „Piperidin-N-oxychlorphosphin" (S. 24) beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid in Xylol erst auf 120°, dann auf 180° (M.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 223°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Phosphorsäure-di-o-toluidid-piperidid $C_{19}H_{26}ON_3P = C_5H_{10}N\cdot PO(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ *(S. 87)*. Liefert beim Erhitzen dimeres Phosphorsäure-piperidid-o-tolylimid (s. u.) (MICHAELIS, *A.* 407, 315).

Dimeres Phosphorsäure - piperidid - o - tolylimid, „Oxyphosphazo - o - toluol-piperidid" $C_{24}H_{34}O_2N_4P_2 = C_5H_{10}N\cdot PO<{N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)}>PO\cdot NC_5H_{10}$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MICHAELIS, *A.* 407, 315). — *B.* Aus „Piperidin-N-oxychlorphosphin" (S. 24) beim Erhitzen mit salzsaurem o-Toluidin erst auf 100°, dann allmählich auf 180° (M.). Aus Phosphorsäure-di-o-toluidid-piperidid (s. o.) beim Erhitzen (M.). — Oktaeder (aus Alkohol). F: 195°. Löslich in Alkohol und Eisessig, sonst unlöslich.

Dimeres Phosphorsäure - piperidid - p - tolylimid, „Oxyphosphazo - p - toluol-piperidid" $C_{24}H_{34}O_2N_4P_2 = C_5H_{10}N\cdot PO<{N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)}>PO\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus „Piperidin-N-oxychlorphosphin" (S. 24) beim Erhitzen mit salzsaurem p-Toluidin erst auf 100°, dann allmählich auf 180° (MICHAELIS, *A.* 407, 315). — Krystallschuppen (aus Alkohol). F: 294°. Löslich in Alkohol und Eisessig, sonst unlöslich.

N - Amino - piperidin, N.N - Pentamethylen - hydrazin („Piperylhydrazin") $C_5H_{12}N_2 = C_5H_{10}N\cdot NH_2$ *(S. 89)*. *B.* Beim Behandeln von Piperidin mit Chloramin-Lösung in der Kälte (FORSTER, *Soc.* 107, 267). Zur Bildung aus N-Nitroso-piperidin durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung vgl. BACKER, *R.* 32, 40. Zur Bildung aus N-Nitro-piperidin durch Einw. von Zink in essigsaurer Lösung vgl. B., *R.* 31, 155. Durch elektrolytische Reduktion von N-Nitro-piperidin in Natriumacetat-Lösung an einer Nickel-Kathode oder in schwefelsaurer Lösung an einer verzinnten Kupfer-Kathode (B., *R.* 31, 155). — Wird durch Mercurioxyd in alkal. Lösung in der Kälte quantitativ zu N.N'-Azo-piperidin oxydiert; in geringerer Ausbeute entsteht N.N'-Azopiperidin bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Natronlauge an einer Platin-Anode (B., *R.* 31, 156).

N - Methylenamino - piperidin, N.N - Pentamethylen - N' - methylen - hydrazin $C_6H_{12}N_2 = C_5H_{10}N\cdot N:CH_2$. *B.* Aus N-Amino-piperidin beim Erhitzen mit Formaldehyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung (WEINHAGEN, *Soc.* 113, 586). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78—79°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol und heißem Petroläther, unlöslich in Wasser.

N-Benzalamino-piperidin, N.N-Pentamethylen-N'-benzal-hydrazin $C_{12}H_{16}N_2 = C_5H_{10}N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 89)*. F: 68° (FORSTER, *Soc.* 107, 267), 68—69° (WEINHAGEN, *Soc.* 113, 586).

N - Salicylalamino - piperidin, N.N - Pentamethylen - N' - salicylal - hydrazin $C_{12}H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N-Amino-piperidin und Salicylaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Essigsäure (WEINHAGEN, *Soc.* 113, 585). — Krystalle (aus Alkohol). F: 71—72°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N - [4 - Oxy - benzalamino] - piperidin, N.N-Pentamethylen-N'-[4-oxy-benzal]-hydrazin $C_{12}H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WEINHAGEN, *Soc.* 113, 586). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161°. Löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol.

N-Anisalamino-piperidin, N.N-Pentamethylen-N'-anisal-hydrazin $C_{13}H_{18}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und N-Amino-piperidin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (WEINHAGEN, *Soc.* 113, 586). — Krystalle (aus Alkohol). F: 54°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Petroläther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N - [4 - Amino - α - methyl - benzalamino] - piperidin, N.N - Pentamethylen - N'-[4-amino-α-methyl-benzal]-hydrazin $C_{13}H_{19}N_3 = C_5H_{10}N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Amino-piperidin beim Erwärmen mit 4-Amino-acetophenon in alkoholisch-essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (WEINHAGEN, *Soc.* 113, 587). — Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol).

F: 108°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Wird durch heiße verdünnte Salzsäure leicht hydrolysiert.

N.N-Piperonylidenamino-piperidin, N.N-Pentamethylen-N′-piperonyliden-hydrazin $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot N:CH\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}CH_2$. *B.* Aus N-Amino-piperidin und Piperonal in alkoholisch-essigsaurer Lösung (WEINHAGEN, *Soc.* **113**, 585). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65—67°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

1.1;4.4-Bis-pentamethylen-tetrazen-(2), Dipiperidinodiimid, N.N′-Azopiperidin („Dipiperyltetrazon") $C_{10}H_{20}N_4 = C_5H_{10}N\cdot N:N\cdot NC_5H_{10}$ *(S. 91)*. *B.* Zur Bildung aus N-Amino-piperidin durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in alkal. Lösung vgl. BACKER, *R.* **31**, 157. Aus N-Amino-piperidin durch elektrolytische Oxydation in verd. Natronlauge an einer Platin-Anode (B.). — Liefert beim Erhitzen Piperidin und 1.2.3.4-Tetrahydropyridin(?) (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 143). Bei Einw. von Methyljodid in Äther entsteht N.N-Dimethyl-piperidiniumjodid neben einem braunen, amorphen, jodhaltigen Produkt (W., FR.).

Substitutionsprodukte des Piperidins.

4-Brom-piperidin $C_5H_{10}NBr = \begin{array}{l}H_2C\cdot CHBr\cdot CH_2\\ H_2C{-}NH{-}CH_2\end{array}$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 4-Oxy-piperidin beim Erhitzen mit 66%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 150° (KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 961). — Spaltet in alkal. Lösung Bromwasserstoff ab. — $C_5H_{10}NBr + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 188—189°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{10}NBr + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 192—193°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{10}NBr + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Prismen. F: 171—172°. Mäßig löslich in Wasser. — $2C_5H_{10}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 213—214°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

4-Jod-piperidin $C_5H_{10}NI = \begin{array}{l}H_2C\cdot CHI\cdot CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 4-Oxy-piperidin durch Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Rohr auf 150° (KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 963). — Fest. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Wasser. — Zersetzt sich bei der Destillation. Spaltet in alkal. Lösung Jodwasserstoff ab. — $C_5H_{10}NI + HCl$. Nadeln. F: 175—178°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{10}NI + HI$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 170—172°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{10}NI + HCl + AuCl_3$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 147° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_5H_{10}NI + 2HCl + PtCl_4$. Ockergelbe Nadeln. F: 187° (Zers.). Mäßig löslich in Wasser.

2. ***α-Methyl-tetramethylenimin, 2-Methyl-pyrrolidin, α-Methyl-pyrrolidin*** $C_5H_{11}N = \begin{array}{l}H_2C{-}{-}{-}CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 92)*. *B.* Beim Erwärmen von δ-Chlor-n-amylamin mit Alkalilauge (v. BRAUN, *B.* **43**, 2870). — Kp_{763}: 100°. — $C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei 175°, F: 184°. — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 181° und 192° unter Zersetzung.

1.2-Dimethyl-pyrrolidin $C_6H_{13}N = \begin{array}{l}H_2C{-}{-}{-}{-}CH_2\\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 92)*. *B.* Aus 2-Methylamino-pentan durch Schütteln mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung und nachfolgendes Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 125° (LÖFFLER, *B.* **43**, 2046). — Kp_{763}: 96°. — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. F: 215°. — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 223° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 233,5°.

1.2-Dimethyl-1-äthyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = \begin{array}{l}H_2C{-}{-}{-}{-}{-}{-}CH_2\\ H_2C\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.2-Dimethyl-pyrrolidin und Äthyljodid (LÖFFLER, *B.* **43**, 2046). — $2C_8H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 249° (Zers.).

3. ***β-Methyl-tetramethylenimin, 3-Methyl-pyrrolidin, β-Methyl-pyrrolidin*** $C_5H_{11}N = \begin{array}{l}H_2C{-}{-}{-}CH\cdot CH_3\\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2\end{array}$

1.3-Dimethyl-pyrrolidin $C_6H_{13}N$ = H_2C——CH·CH_3 / $H_2C·N(CH_3)·CH_2$. *B.* Aus Methylisoamylamin durch Schütteln mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung und nachfolgendes Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 125° (Löffler, *B.* 43, 2044). — Riecht piperidinartig. Kp: 96—97°. D_4^{15}: 0,792. — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 137°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 200—201°. — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Granatrote Krystalle (aus Wasser). F: 58—59°. — Pikrat. Tritt in zwei Formen auf: Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 181—182°, die beim Aufbewahren in Alkohol in Körner vom Schmelzpunkt 110—115° übergehen.

1.3-Dimethyl-1-äthyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_8H_{19}ON$ = H_2C——CH·CH_3 / $H_2C·N(CH_3)(C_2H_5)(OH)·CH_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.3-Dimethyl-pyrrolidin und Äthyljodid in absol. Äther (Löffler, *B.* 43, 2045). — $C_8H_{18}N·Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200—201°. — $2C_8H_{18}N·Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 243—244° (Zers.).

4. ***α.β-Dimethyl-trimethylenimin*** $C_5H_{11}N$ = $H_2C<\frac{CH(CH_3)}{NH}>CH·CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-2-methyl-butanol-(1) durch Erhitzen mit Salzsäure und Einw. von Alkali auf das Reaktionsprodukt (Bayer & Co., D. R. P. 247144; *C.* 1912 II, 159; *Frdl.* 10, 1016). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 88°. Löslich in Wasser. — Raucht an der Luft. Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge das Jodid des N.N.α.β-Tetramethyl-trimethylen-ammoniumhydroxyds (Hauptprodukt; s. u.) und das Jodmethylat des 3-Dimethylamino-2-methyl-butens-(1) (Ergw. Bd. III/IV, S. 397).

N.N.α.β-Tetramethyl-trimethylen-ammoniumhydroxyd $C_7H_{17}ON$ = $H_2C<\frac{CH(CH_3)}{N(CH_3)_2(OH)}>CH·CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus α.β-Dimethyl-trimethylenimin beim Behandeln mit Methylchlorid und Alkali (Bayer & Co., D. R. P. 247144; *C.* 1912 II, 159; *Frdl.* 10, 1018). Das Bromid erhält man beim Erhitzen des Hydrobromids des 3-Brom-1-dimethylamino-2-methyl-butans mit Soda-Lösung, neben 1-Dimethylamino-2-methyl-buten-(3) (B. & Co.). Das Jodid bildet sich als Hauptprodukt bei der Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf α.β-Dimethyl-trimethylenimin (B. & Co.). — Chlorid. Zerfließliche Krystalle. — Jodid. Prismen (aus Alkohol). F: 191° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Behandeln mit Silberoxyd und nachfolgenden Destillieren oder beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in 3-Dimethylamino-2-methyl-buten-(1) über.

5. Stammkerne $C_6H_{13}N$.

1. ***Hexamethylenimin*** $C_6H_{13}N$ = $H_2C·[CH_2]_4·CH_2$ (mit NH verbunden).

Pentamethylen-hexamethylen-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{23}ON = C_6H_{12}N(C_5H_{10})·OH$. — Jodid $C_{11}H_{22}N·I$. Konstitution nach Müller, Rölz, *B.* 61 [1928], 571. *B.* Aus 1.6-Dijod-hexan und Piperidin in siedendem Alkohol (v. Braun, *B.* 43, 2861).

N-Benzoyl-hexamethylenimin $C_{13}H_{17}ON = C_6H_{12}N·CO·C_6H_5$. *B.* Aus Hexamethylenimin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. Braun, *B.* 43, 2856). — F: 36° (korr.) (Müller, Sauerwald, *M.* 48 [1927], 732). Kp_{12}: 190—190,5° (M., S.). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und nachfolgenden Destillieren 1.6-Dichlor-hexan (v. Br.).

2. ***α-Methyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-piperidin, α-Methyl-piperidin, α-Pipecolin*** $C_6H_{13}N$ = $H_2C·CH_2·CH_2$ / $H_2C·NH·CH·CH_3$.

Inaktives α-Pipecolin, dl-α-Pipecolin $C_6H_{13}N$ = $H_2C·CH_2·CH_2$ / $H_2C·NH·CH·CH_3$ (S. 95). *B.* Bei der Reduktion von α-Picolin mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 25° (Skita, Brunner, *B.* 49, 1601).

Thermische Analyse des Systems d-Pipecolin + l-Pipecolin (additionelle Verbindung, dl-Pipecolin, vom Schmelzpunkt —4,9°; Eutektika bei —6,7° und 64°/₀ d-Pipecolin bezw. l-Pipecolin): Ladenburg, Sobecki, *B.* 43, 2374; L., *C. r.* 151, 284.

Dampfdruck zwischen —8,7° (2,5 mm) und +13,5° (10,4 mm): L., *B.* 44, 679; der Dampfdruck wird durch Zusatz von d-Pipecolin nicht merklich verändert (L.). $n_D^{6,4}$: 1,4594; Zusatz von d-Pipecolin ändert den Brechungsindex nicht merklich (L.).

N.N-Dimethyl-dl-α-pipecoliniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(CH_3)_2 \cdot OH$ *(S. 96)*. Die von v. BRAUN (*B.* 43, 2858, 2861) als N.N-Dimethyl-dl-α-pipecoliniumjodid und N.N-Dimethyl-dl-α-pipecoliniumchloroplatinat beschriebenen Verbindungen sind von MÜLLER, RÖLZ (*B.* 61 [1928], 570) als Dimethyl-hexamethylen-ammoniumjodid und Dimethyl-hexamethylen-ammoniumchloroplatinat *(Hptw., S. 94)* erkannt worden.

N-Phenyl-dl-α-pipecolin $C_{12}H_{17}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_6H_5$ *(S. 97)*. *B.* Aus 1.5-Dibrom-hexan und Anilin in siedendem Alkohol (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* 44, 1045). — Kp_{20}: 143°. — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 162°.

N-Methyl-N-phenyl-dl-α-pipecoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}N \cdot I$. *B.* Aus N-Phenyl-dl-α-pipecolin und Methyljodid (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* 44, 1045). Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 145°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

N-Benzyl-dl-α-pipecolin $C_{13}H_{19}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 97)*. *B.* Aus 1.5-Dibrom-hexan und Benzylamin in siedendem Alkohol (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* 44, 1044). — Kp_{10}: 127°. $n_D^{18,4}$: 1,5214.

N.N-Pentamethylen-dl-α-pipecoliniumhydroxyd $C_{11}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(C_5H_{10}) \cdot OH$ [1]). *B.* Das Jodid entsteht aus dl-α-Pipecolin und 1.5-Dijod-pentan in Äther (v. BRAUN, *B.* 43, 2862).

N-Benzoyl-dl-α-pipecolin $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 97)*. F: 44°; Kp_{10}: 180—182° (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* 44, 1042). — Gibt beim Destillieren mit Phosphorpentachlorid 1.5-Dichlor-hexan und Benzonitril, mit Phosphorpentabromid 1.5-Dibrom-hexan, Benzonitril und andere Produkte.

3. ***α-Äthyl-tetramethylenimin, 2-Äthyl-pyrrolidin, α-Äthyl-pyrrolidin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C \cdot NH \cdot & & CH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

1-Methyl-2-äthyl-pyrrolidin $C_7H_{15}N = \begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot & & CH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Methylamino-hexan durch Schütteln mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung und nachfolgendes Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 125° (LÖFFLER, *B.* 43, 2047). — Kp_{762}: 122° bis 123°. D^{15}: 0,8124. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 112°. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 210—211°. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170°.

1-Methyl-1.2-diäthyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = \begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH) \cdot & & CH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. — $2C_9H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Beginnt bei 243° sich zu zersetzen, F: ca. 250° (LÖFFLER, *B.* 43, 2048).

4. ***α.α'-Dimethyl-tetramethylenimin, 2.5-Dimethyl-pyrrolidin, α.α'-Dimethyl-pyrrolidin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} & H_2C & — & CH_2 & \\ & | & & | & \\ CH_3 \cdot & HC \cdot NH \cdot & & CH \cdot CH_3 & \end{matrix}$ *(S. 102)*. *B.* Kinetik der Bildung aus 5-Chlor-2-amino-hexan in Natronlauge bei 0° und 25°: FREUNDLICH, RICHARDS, *Ph. Ch.* 79, 695.

6. Stammkerne $C_7H_{15}N$.

1. ***α-Äthyl-pentamethylenimin, 2-Äthyl-piperidin, α-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

a) **Linksdrehendes 2-Äthyl-piperidin** $C_7H_{15}N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ *(S. 104)*. *B.* Man scheidet aus inakt. 2-Äthyl-piperidin durch Einw. von d-Weinsäure das d-Tartrat des rechtsdrehenden 2-Äthyl-piperidins ab, setzt aus dem in der Mutterlauge enthaltenen Salz die Base in Freiheit und behandelt sie mit [d-Campher]-β-sulfonsäure (LADENBURG, SOBECKI, *B.* 43, 2378). — D^{22}: 0,8451. $[\alpha]_D^{22}$: —21,3°.

---

[1]) Wurde erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1920] von MÜLLER, RÖLZ, *B.* 61, 571, 574 rein erhalten; das von v. BR. bei der Einw. von 1.5-Dijod-hexan auf Piperidin erhaltene, als Jodid des N.N-Pentamethylen-dl-α-pipecoliniumhydroxyds formulierte Produkt ist von M., R. als Jodid des Pentamethylen-hexamethylen-ammoniumhydroxyds erkannt worden.

b) Inaktives 2-Äthyl-piperidin $C_7H_{15}N = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot C_2H_5}$ *(S. 104)*. Kp: 141,5° bis 142,5° (LADENBURG, SOBECKI, *B.* **43**, 2378). 100 Tle. wäßr. Lösung von 25° enthalten 5,1 Tle. Base; durch Zusatz von linksdrehendem 2-Äthyl-piperidin wird die Löslichkeit nicht geändert. Läßt sich mit 2-Nitro-phenol als Indicator titrieren.

2. ***β-Äthyl-pentamethylenimin, 3-Äthyl-piperidin, β-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5}{H_2C\cdot NH\cdot CH_2}$.

1.3-Diäthyl-piperidin $C_9H_{19}N = \frac{H_2C-CH_2-CH\cdot C_2H_5}{H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2}$ *(S. 107)*. *B.* Aus 1-Äthyl-3-vinyl-piperidin *(Hptw., S. 140)* durch Reduktion mit Zinn und heißer Salzsäure (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 123). — Piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{736}: 177—185°. Schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{19}N + HCl$. Prismen. F: 186—188°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. ***α.β-Dimethyl-pentamethylenimin, 2.3-Dimethyl-piperidin, α.β-Dimethyl-piperidin, α.β-Lupetidin*** $C_7H_{15}N = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 137). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp_{720}: 138—140°. Mäßig löslich in Wasser. Nimmt aus der Luft Kohlendioxyd auf und wird dabei fest. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Wasser). Erweicht bei 105°, F: 130—135°. — $C_7H_{15}N + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 211—212°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — $C_7H_{15}N + HCl + SnCl_2$. Prismen oder Täfelchen. F: 115—116°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 147—148°.

1-Benzoyl-2.3-dimethyl-piperidin $C_{14}H_{19}ON = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-piperidin und Benzoylchlorid in Kalilauge (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 138). — Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in Wasser.

4. ***α.γ-Dimethyl-pentamethylenimin, 2.4-Dimethyl-piperidin, α.γ-Dimethyl-piperidin, α.γ-Lupetidin*** $C_7H_{15}N = \frac{H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2}{H_2C-NH-CH\cdot CH_3}$. Inaktives α.γ-Lupetidin *(S. 108)*. *B.* Gemische der beiden inaktiven Formen entstehen bei der Reduktion von α.γ-Lutidin mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1601) oder aus δ-Oxo-β-methyl-n-capronsäurenitril durch Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol (WOHL, MAAG, *B.* **43**, 3287). — Kp: 140—142° (SK., B.), 136—138° (W., M.). — $C_7H_{15}N + HCl$. F: 237° (korr.) (SK., B.). — Oxalat $C_7H_{15}N + C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 130°, F: 134° (W., M.).

5. ***β.β-Dimethyl-pentamethylenimin, 3.3-Dimethyl-piperidin, β.β-Dimethyl-piperidin*** $C_7H_{15}N = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH_2}$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-glutarsäureimid *(Hptw. Bd. XXI, S. 390)* durch Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol (DUNLOP, *Soc.* **107**, 1712). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp: 137°. — $C_7H_{15}N + HI$. Etwas zerfließliche Krystalle. F: 200°. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 182°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Benzoyl-3.3-dimethyl-piperidin $C_{14}H_{19}ON = \frac{H_2C-CH_2-C(CH_3)_2}{H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 3.3-Dimethyl-piperidin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (DUNLOP, *Soc.* **107**, 1712). — Nadeln. F: 68—69°. Kp_{15}: 204°.

6. ***γ.γ-Dimethyl-pentamethylenimin, 4.4-Dimethyl-piperidin, γ.γ-Dimethyl-piperidin*** $C_7H_{15}N = \frac{H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2}{H_2C-NH-CH_2}$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-glutarsäureimid durch Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 100° (KOMPPA, *C.* **1912** I, 1472). — Riecht stark nach Piperidin. Kp: 145—146°. Mischbar mit Wasser. — $C_7H_{15}N + HCl$. Nadeln. Sintert bei 213° unter Zersetzung, F: 220—221°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbliche Blättchen. Sintert bei 150°, F: 168°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser.

4.4-Dimethyl-piperidin-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{14}H_{20}N_2S$ = H_2C——$C(CH_3)_2$——CH_2 / $H_2C \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (KOMPPA, *C.* 1912 I, 1472).

7. ***α-Propyl-tetramethylenimin, 2-Propyl-pyrrolidin, α-Propyl-pyrrolidin*** $C_7H_{15}N$ = H_2C——CH_2 / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 109)*. *B.* Aus 2-[β-Oxy-propyl]-pyrrol durch Reduktion mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Palladiummohr (HESS *B.* 46, 4110). — Riecht nach Piperidin. Kp_{765}: 145—150°.

1-Methyl-2-propyl-pyrrolidin $C_8H_{17}N$ = H_2C——CH_2 / $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Methylamino-heptan durch Schütteln mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf 125° (LÖFFLER, *B.* 43, 2039). — Kp_{761}: 146—147°. D^{15}: 0,815. — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 76°. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 145—146°. — **Pikrat.** Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

1-Methyl-1-äthyl-2-propyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON$ = H_2C——CH_2 / $H_2C \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Methyl-2-propyl-pyrrolidin und Äthyljodid in Äther (LÖFFLER, *B.* 43, 2040). — $2C_{10}H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 226—227°.

8. ***β-Propyl-tetramethylenimin, 3-Propyl-pyrrolidin, β-Propyl-pyrrolidin*** $C_7H_{15}N$ = H_2C——$CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1.3¹-Dibrom-3-methyl-hexan mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (LONGINOW, Ж. 46, 1094; *C.* 1915 I, 982). — Nach Piperidin riechendes Öl. Kp_{746}: 158—160°. D_4^{20}: 0,8450. n_D^{20}: 1,4469. Raucht an der Luft. Zieht aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd an.

7. Stammkerne $C_8H_{17}N$.

1. ***α-Methyl-heptamethylenimin*** $C_8H_{17}N$ = $H_2C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH \cdot CH_3$ (—NH—). *B.* In geringer Menge durch Reduktion von Methyl-[ζ-amino-n-hexyl]-keton mit Natrium und Alkohol (GABRIEL, *B.* 43, 359). — Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton). Beginnt bei ca. 138° zu sintern, F: 156—157°. — **Chloroaurat.** Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 67—68°. — **Chloroplatinat.** Orangerote Blätter (aus Wasser). F: 153—155°. — **Pikrat.** F: ca. 152—153°.

N-Benzolsulfonyl-α-methyl-heptamethylenimin $C_{14}H_{21}O_2NS$ = H_2C—$[CH_2]_5$—$CH \cdot CH_3$ (—$N(SO_2 \cdot C_6H_5)$—). Würfelähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115° (GABRIEL, *B.* 43, 360).

2. ***α-Propyl-pentamethylenimin, 2-Propyl-piperidin, α-Propyl-piperidin, Coniin*** $C_8H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. Bezifferung der von „Coniin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema.

$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (5 4 3) / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (6 1 2 2¹ 2² 2³)

a) ***Rechtsdrehendes Coniin, d-Coniin*** $C_8H_{17}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9NH$ *(S. 110)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Coniin-Dampf, von flüssigem Coniin und von Coniin in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 97, 1037, 1039. Elektrische Leitfähigkeit von Coniin und von d-camphocarbonsaurem Coniin in Acetophenon: CREIGHTON, *Ph. Ch.* 81, 567. Konduktometrische Titration: GOUBAU, *C.* 1914 II, 172. Einfluß auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode: MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] 24 I, 141. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser bei 18°: v. WEISSE, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* 14, 275. — Beschleunigt die Abspaltung von Kohlendioxyd aus rechtsdrehender 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) in Acetophenon bei 40° (CREIGHTON, *Ph. Ch.* 81, 552, 555). — Über die Produkte, die bei der Belichtung eines Gemisches von Coniin mit Benzophenon entstehen, vgl. PATERNÒ, *G.* 44 II, 99. Coniin liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Methyljodid und Silbernitrit eine **Verbindung** $C_9H_{20}O_2N_2$ (?) [rotgelbes Öl, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther] (NEOGI, *Soc.* 101, 1610). — Einfluß von Coniin auf das Wachstum von

Schimmelpilzen und Hefen: EHRLICH, *Bio. Z.* **79**, 157. Einw. auf die Samenkeimung: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 301. Zur physiologischen Wirkung vgl. BRISSEMORET, JOANIN, *C. r.* **151**, 1151; TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 118. — Coniin gibt mit 4.8-Dinitro-anthrachrysondisulfonsäure-(2.6) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 95) eine charakteristische Fällung (ROSENTHALER, GÖRNER, *Fr.* **49**, 348). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 275. — $C_8H_{17}N + HCl$. Zur Oberflächenspannung wäßr. Lösungen vgl. TSCH., *Bio. Z.* **46**, 118. — $C_8H_{17}N + HNO_2$. Zerfließliche Krystalle (NEOGI, *Soc.* **101**, 1608). F: 84—86°. Sublimiert im Vakuum zwischen 55° und 110°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Geht beim Erhitzen auf 100—120° in N-Nitroso-d-coniin über. — $C_8H_{17}N + Hg(NO_2)_2$ (RÂY, *Soc.* **111**, 507). — $4C_8H_{17}N + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O + 3H_2O$. Amorph. Löslich in Wasser (JAVILLIER, *C.* **1910 II**, 885). — Saures Salz der d-Weinsäure $C_8H_{17}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 413.

N-Methyl-d-coniin $C_9H_{19}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3$ *(S. 113)*. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem d-Coniin mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 150—160° (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1401; H., WELTZIEN, *B.* **53**, 128 Anm.). — $C_9H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 196—197° (H., EI.; H., W.). $[\alpha]_{weiß}$: ca. +29° (Wasser; c = 10) (H., W.).

N.N'-Äthylen-di-d-coniin $C_{18}H_{36}N_2 = [C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4 Mol d-Coniin mit 1 Mol Äthylenbromid und nachfolgendes Behandeln mit Alkalilauge (WEDEKIND, NEY, *B.* **46**, 1897). — Kp_{19}: 200—203°. $[\alpha]_D$: +81,1° (Methanol; c = 1,8).

N-Benzyl-N-[β-d-coniino-äthyl]-d-coniiniumhydroxyd $C_{25}H_{44}ON_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N(CH_2 \cdot C_6H_5)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_9 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N.N'-Äthylen-di-d-coniin bei der Einw. von Benzyljodid bei Zimmertemperatur (WEDEKIND, NEY, *B.* **46**, 1898). — Jodid $C_{25}H_{43}N_2 \cdot I$. Zersetzt sich bei 178°.

Äthylen-bis-[N-benzyl-d-coniiniumhydroxyd] $C_{32}H_{52}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (HO)(C_6H_5 \cdot CH_2)NC_5H_9 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. — Dijodid $C_{32}H_{50}N_2I_2$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen bei der Einw. von überschüssigem Benzyljodid auf N.N'-Äthylen-di-d-coniin in der Wärme; man trennt die Isomeren durch Behandeln mit einem Gemisch von Alkohol und Aceton, in dem nur das α-Dijodid löslich ist (WEDEKIND, NEY, *B.* **46**, 1898).

α-Dijodid. Prismen (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei 130—131°. $[\alpha]_D$: +40,4° (Methanol; c = 1).

β-Dijodid. Würfel (aus Methanol). Zersetzt sich bei 214°. $[\alpha]_D$: +15,4° (Methanol; c = 0,4).

N.N'-Trimethylen-di-d-coniin $C_{19}H_{38}N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_9 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von d-Coniin mit Trimethylenbromid auf 100° und nachfolgendes Behandeln mit Alkalilauge (WEDEKIND, NEY, *B.* **46**, 1899). — Kp_{17}: 200—201°.

Trimethylen-bis-[N-allyl-d-coniiniumhydroxyd] $C_{25}H_{50}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N(CH_2 \cdot CH:CH_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (HO)(CH_2:CH \cdot CH_2)NC_5H_9 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Dijodid entsteht aus N.N'-Trimethylen-di-d-coniin bei der Einw. von Allyljodid (WEDEKIND, NEY, *B.* **46**, 1899). — Dijodid. Sehr zersetzlich. — $C_{25}H_{48}N_2Cl_2 + PtCl_4$.

N-Nitroso-d-coniin $C_8H_{16}ON_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot NO$ *(S. 117)*. *B.* Beim Erhitzen von d-Coniin-nitrit auf 100—120° (NEOGI, *Soc.* **101**, 1608). — Kp: 150—155°.

b) ***Inaktives Coniin, dl-Coniin*** $C_8H_{17}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9NH$ *(S. 119)*. *B.* Durch Reduktion von 2-[α-Oxy-propyl]-pyridin mit Natrium und siedendem Alkohol (LAUTENSCHLÄGER, ONSAGER, *B.* **51**, 604). Beim Erhitzen des Hydrazons des Pelletierins (Syst. No. 3179) mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150—170° (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1197, 2118). — Kp_{745}: 166—167° (H., EI.). — $C_8H_{17}N + HCl$. F: 215—216° (H., EI.). — $2C_8H_{17}N + 2HI + CdI_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 121—122° (H., EI.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 156° (H., EI.).

N-Methyl dl-coniin $C_9H_{19}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3$. Zum *Vorkommen* im Schierling vgl. v. BRAUN, *B.* **38**, 3111; **50**, 1477; HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1397. — *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem dl-Coniin mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 125—130° (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1402). Aus dem Hydrazon des Methylisopelletierins (Syst. No. 3179) durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150—170° (H., EI., *B.* **50**, 1396). Beim Erhitzen des Hydrazons des inaktiven 1-Methyl-2-propionyl-piperidins mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160—170° (H., *B.* **52**, 1629). — Nach Coniin riechendes Öl. Kp_{746}: 174° (H., EI.). — $C_9H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton oder Essigester). F: 165—166° (H., EI.). — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Tafeln. F: 91° (H., EI.; vgl. v. B., *B.* **38**, 3112). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol (H.). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 194° (Zers.) (H., EI.; vgl. v. B., *B.* **38**, 3111), 194—195° (H.). — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110,5° (H., EI.; vgl. v. B., *B.* **38**, 3111). Schwer löslich in kaltem Wasser (H., EI.).

3. *α-Methyl-β-äthyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-3-äthyl-piperidin, α-Methyl-β-äthyl-piperidin* $C_8H_{17}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1.2-Dimethyl-3-äthyl-piperidin $C_9H_{19}N = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH\cdot C_2H_5 \\ H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 121).* Kp_{718}: 181—185° (korr.) (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 111).

4. *α-Methyl-α'-äthyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-6-äthyl-piperidin, α-Methyl-α'-äthyl-piperidin* $C_8H_{17}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_2H_5\cdot H\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$.

2-Methyl-6-[β-jod-äthyl]-piperidin $C_8H_{16}NI = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2I\cdot CH_2\cdot H\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 135° (LÖFFLER, REMMLER, *B.* **43**, 2052). — Hydrojodid. Nadeln (aus Wasser). F: 192—193°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. Bräunt sich an der Luft. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 8-Methyl-conidin (S. 35).

5. *α.γ.α'-Trimethyl-pentamethylenimin, 2.4.6-Trimethyl-piperidin, α.γ.α'-Trimethyl-piperidin* $C_8H_{17}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot H\dot{C}—NH—\dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 126). B.* Bei der Reduktion von 2.4.6-Trimethyl-pyridin mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 45° (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1601; SK., Priv.-Mitt.). — Kp: 151—153°. — Salze: SK., B.

6. *α-Butyl-tetramethylenimin, 2-Butyl-pyrrolidin, α-Butyl-pyrrolidin* $C_8H_{17}N = \begin{matrix} H_2C——CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

Präparat von Hess *(vgl. hierzu S. 126 Anm.). B.* Durch Reduktion von 2-[α-Oxy-butyl]-pyrrolidin mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) und rotem Phosphor im Rohr bei 125° bis 135° (HESS, *B.* **52**, 1638). Beim Erhitzen des Hydrazons des 2-[β-Oxo-butyl]-pyrrolidins mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150—170° (H., *B.* **52**, 1633). — Nach Coniin riechendes Öl. Kp_{753}: 154—156°. Flüchtig mit Wasserdampf. Mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. In warmem Wasser noch schwerer löslich als in kaltem. — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Flocken. Beginnt bei 125° zu sintern; F: 145°. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 178° (Zers.).

1-Methyl-2-butyl-pyrrolidin $C_9H_{19}N = \begin{matrix} H_2C——CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Butyl-pyrrolidin mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 115—130° (HESS, *B.* **52**, 1640). — Kp_{754}: 155—160° (?). Leicht flüchtig mit Ätherdampf. — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelb. Sintert von 180° an, F: 190°. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 215° (Zers.).

7. *α.β-Dimethyl-β'-äthyl-tetramethylenimin, 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolidin, α.β-Dimethyl-β'-äthyl-pyrrolidin, Hämopyrrolidin* $C_8H_{17}N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot HC——CH\cdot CH_3 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor bei 235—240° und anschließende Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Äther bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 207; vgl. PILOTY, STOCK, *A.* **392**, 221). — Narkotisch riechende Flüssigkeit. Kp_{730}: 155—156° (W., A.). D_4^0: 0,845; D_4^{20}: 0,830 (W., A.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, viel schwerer in warmem Wasser (W., A.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 191—192° (W., A.).

2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(1)-α-naphthylamid $C_{19}H_{24}ON_2 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot HC——CH\cdot CH_3 \\ H_2\dot{C}\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolidin und α-Naphthylisocyanat (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 208). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol.

8. ***α.β'-Dimethyl-β-äthyl-tetramethylenimin, 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolidin, α.β'-Dimethyl-β-äthyl-pyrrolidin*** $C_8H_{17}N = \begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{——}CH\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 240° und anschließende Hydrierung in Äther in Gegenwart von Platinmohr bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *B.* **44**, 3710). — Kp: ca. 145°. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 220°.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(1)-α-naphthylamid $C_{19}H_{24}ON_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{————}CH\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 109—110° (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *B.* **44**, 3710).

8. Stammkerne $C_9H_{19}N$.

1. ***β-Butyl-pentamethylenimin, 3-Butyl-piperidin, β-Butyl-piperidin*** $C_9H_{19}N = \begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Aus 3-Butyl-pyridin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (MAASS, ZABLINSKI, *B.* **47**, 1172). — Nach Piperidin riechendes Öl. Kp: 196—197°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_9H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 102°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 124°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, sehr leicht löslich in Alkohol.

2. ***β.γ-Diäthyl-pentamethylenimin, 3.4-Diäthyl-piperidin, β.γ-Diäthyl-piperidin*** $C_9H_{19}N = \begin{array}{l}H_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH\cdot C_2H_5\\ H_2C\text{—}NH\text{—}CH_2\end{array}$.

4²-Jod-3.4-diäthyl-piperidin, 3-Äthyl-4-[β-jod-äthyl]-piperidin $C_9H_{18}NI = \begin{array}{l}H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2I)\cdot CH\cdot C_2H_5\\ H_2C\text{——}NH\text{——}CH_2\end{array}$ *(S. 128).*

S. 129, Z. 1 v. o. statt „Cincholoiponsäure-diäthylester (Syst. No. 3274)" lies „Cincholoiponäthylester (Bd. XXII, S. 11)".

3. ***α.β.α'-Trimethyl-β'-äthyl-tetramethylenimin, 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrolidin, α.β.α'-Trimethyl-β'-äthyl-pyrrolidin, Phyllopyrrolidin*** $C_9H_{19}N = \begin{array}{l}C_2H_5\cdot HC\text{——}CH\cdot CH_3\\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Reduktion von 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor bei 240—250° und mit Wasserstoff und Platinmohr bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 215). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp: 160—164°. D_4^0: 0,843; D_4^{20}: 0,824. Leichter löslich in kaltem Wasser als in warmem.

2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(1)-α-naphthylamid $C_{20}H_{26}ON_2 = \begin{array}{l}C_2H_5\cdot HC\text{————}CH\cdot CH_3\\ CH_3\cdot HC\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 216).

B. Stammkerne $C_nH_{2n-1}N$.

1. Stammkerne $C_6H_{11}N$.

1. ***2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, 2-Methyl-Δ²-piperidein, N.γ.α'.β'-Tetrahydro-α-picolin*** $C_6H_{11}N = \begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$.

1.2-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, N-Methyl-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picolin $C_7H_{13}N = \begin{array}{l}H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH\\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 137).* — $C_7H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei 140°, bei ziemlich raschem Erhitzen bei 178—180° (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 94).

1-Äthyl-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, N-Äthyl-N.γ.α′.β′-tetrahydro-α-picolin $C_8H_{15}N = \begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH\\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 137).* Kp_{716}: 167—170° (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 111). — Verhält sich gegen Wasser und gegen Formaldehyd-Lösung wie 1.2-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen und Täfelchen (aus Wasser). F: 201—203° (Zers.). Mäßig löslich in kaltem Wasser, kaum in heißem Alkohol. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 126°.

2. ***2.5-Dimethyl-pyrrolin*** $C_6H_{11}N = \begin{array}{l}H_2C—CH\\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ oder $\begin{array}{l}HC{=}CH\\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 138).* *B.* Durch Reduktion von 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol mit Zink und Salzsäure (BLAISE, *C. r.* **158**, 1687). — Kp: 106°. — Chloroaurat. F: 102°. — Chloroplatinat. F: 189—190°. — Pikrat. F: 107°.

2.5-Dimethyl-pyrrolin-carbonsäure-(1)-anilid $C_{13}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_4H_4N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 130° (BLAISE, *C. r.* **158**, 1687).

2. Stammkerne $C_7H_{13}N$.

1. ***2.3-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, 2.3-Dimethyl-Δ²-piperidein, N.γ.α′.β′-Tetrahydro-α.β-lutidin*** $C_7H_{13}N = \begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3\\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 140).* *B.* Aus δ-Phthalimido-α-methyl-α-acetyl-n-valeriansäureäthylester durch Kochen mit Salzsäure (D: 1,10) und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Rohr auf 185—190° (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 133). — Leicht löslich in Wasser. — Das Hydrochlorid liefert bei der Zinkstaub-Destillation 2.3-Dimethyl-pyridin. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.3-Dimethyl-piperidin. Wird beim Lösen in Wasser zu 6-Amino-3-methyl-hexanon-(2) aufgespalten. — Chloroplatinat. Nadeln. F: 160° (Zers.).

2. ***1.4-Imino-cycloheptan, 2.6-Äthylen-piperidin, 2.5-Trimethylen-pyrrolidin, Nortropan*** $C_7H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 140).* *B.* Beim Erhitzen von Nortropin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—205° (HESS, *B.* **51**, 1014).

$\begin{array}{l}H_2C—CH—CH_2\\ \quad\;\; NH\;\; CH_2\\ H_2C—CH—CH_2\end{array}$

Tropan $C_8H_{15}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 141).* *B.* Durch Erhitzen von Hydroscopolin (Syst. No. 3132) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—205° (HESS, *B.* **51**, 1011). Aus Tropin (Syst. No. 3108) durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—200° (H.). Durch Hydrierung von Tropidin (S. 45) in Äther bei Gegenwart von Platinmohr (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **43**, 1182). — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 281° (Zers.) (H.).

$\begin{array}{l}H_2C—CH—CH_2\\ \quad\;\; N\cdot CH_3\;\; CH_2\\ H_2C—CH—CH_2\end{array}$

Nortropan-N-carbonsäurenitril, N-Cyan-nortropan $C_8H_{12}N_2 = C_7H_{12}N\cdot CN$ *(S. 142).* F: 108°; Kp_{17}: 148—150° (v. BRAUN, *B.* **44**, 1257).

N-Phenylguanyl-nortropan $C_{14}H_{19}N_3 = C_7H_{12}N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Cyan-nortropan durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 150° (v. BRAUN, *B.* **44**, 1259). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°. — Chloroplatinat. Hellgelb. Zersetzt sich bei 208°. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 157—158°.

3. Stammkerne $C_8H_{15}N$.

1. ***2-Methyl-6-vinyl-piperidin, α-Methyl-α′-vinyl-piperidin*** $C_8H_{15}N = \begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2{:}CH\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidin mit Phosphorpentoxyd auf 130° (LÖFFLER, REMMLER, *B.* **43**, 2053). — Kp: 150°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. D_4^{15}: 0,8381. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 242,5—243°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat. Blättchen (aus Alkohol). F: 123°.

2. ***Oktahydroindol, Perhydroindol*** $C_8H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Hydrierung von Indol in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* 51, 778). — Zwiebelähnlich riechendes Öl. Kp_{730}: 182—183°; Kp_{12}: 65° (W., J.). D_4^{20}: 0,9472 (W., SEITZ, v. BRAUN, *B.* 58 [1925], 386). Mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (W., J.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: ca. 172—173° (W., J.). Sehr leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 137° bis 138° (W., J.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, sehr schwer in Benzol.

$$\begin{array}{l} H_2C\diagup CH_2 \diagdown CH —— CH_2 \\ H_2C\diagdown CH_2 \diagup CH \diagdown NH \diagup CH_2 \end{array}$$

3. ***8-Methyl-conidin*** $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2 \cdots CH—CH_2 \\ H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot N—CH_2 \end{array}$. *B.* Aus dem Hydrojodid des 2-Methyl-6-[β-jod-äthyl]-piperidins durch Erwärmen mit Natronlauge (LÖFFLER, REMMLER, *B.* 43, 2052). — Nach Conicein riechende Flüssigkeit. Kp: 156°. Flüchtig mit Wasserdampf. D_4^{15}: 0,8931. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. F: 191—192°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 198°. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 237°.

Hydroxyäthylat $C_{10}H_{21}ON = \begin{array}{l} H_2C—CH_2 \cdots CH —— CH_2 \\ H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot N(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2 \end{array}$. — Jodid. Flocken. F: 202° (Zers.) (LÖFFLER, REMMLER, *B.* 43, 2053). — Chloroplatinat $2C_{10}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Körner. F: 210,5°.

4. ***1.5-Imino-cyclooctan, 2.6-Trimethylen-piperidin, Granatanin*** $C_8H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C—CH—CH_2 \\ H_2C \quad NH \quad CH_2 \\ H_2C—CH—CH_2 \end{array}$$

N-Methyl-granatanin $C_9H_{17}N = C_8H_{14}N\cdot CH_3$ *(S. 154).* — Hydrojodid. 13,9 Teile lösen sich in 100 Tln. Wasser von 15° (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* 43, 1178). — Pikrat. Zersetzt sich bei ca. 290°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Chloroform.

N-Methyl-granatanin-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}ON = C_8H_{14}N(CH_3)_2\cdot OH$ *(S. 154).* — Jodid $C_{10}H_{20}N\cdot I$. Unlöslich in Chloroform (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* 43, 1179).

4. Dekahydrochinolin $C_9H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH\cdot CH_2 \end{array}$.

trans-Dekahydrochinolin $C_9H_{17}N$.

a) Inaktive Form, dl-Dekahydrochinolin *(S. 156).* *B.* Bei der Hydrierung von Chinolin in Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigsäure (SKITA, MEYER, *B.* 45, 3594) oder in Gegenwart von sehr aktivem Nickel bei 130—140° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 158, 310). — D^{22}: 0,961 (unterkühlt) (SA., MU.). — Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation der α-Brom-[d-campher]-sulfonate aus Wasser in die optisch aktiven Komponenten spalten (VENEZIANI, *R. A. L.* [5] 22 II, 155; MASCARELLI, NIGRISOLI, *R. A. L.* [5] 23 II, 276; *G.* 45 I, 106; M., *G.* 45 I, 127).

b) Rechtsdrehende Form, d-Dekahydrochinolin. *B.* Durch Spaltung von dl-Dekahydrochinolin mit einer α-Brom-[d-campher]-sulfonsäure; das Salz des d-Dekahydrochinolins ist in Wasser schwerer löslich (MASCARELLI, NIGRISOLI, *R. A. L.* [5] 23 II, 279; *G.* 45 I, 112; vgl. VENEZIANI, *R. A. L.* [5] 22 II, 155). — F: 75—76° (M., N.). Kp_{760}: 200—202° (M., N.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (M., N.). $[\alpha]_D^{25}$: +4,8° (Alkohol; c = 3—4) (M., N.). — Zieht aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd an (M., N.). — $C_9H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 303—304° (geringe Zers.) (M., N.). — Salz einer α-Brom-[d-campher]-sulfonsäure $C_9H_{17}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Wasser). F: 239—240° (M., N.). Leicht löslich in Essigsäure und Chloroform, löslich in warmem Methanol und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Aceton und Essigester. $[\alpha]_D^{25}$: +71,1° (Wasser; c = 0,3—1), +72,9° (Alkohol; c = 2—3).

c) Linksdrehende Form, l-Dekahydrochinolin. *B.* s. o. bei d-Dekahydrochinolin. — Krystalle. F: 74—75° (MASCARELLI, NIGRISOLI, *R. A. L.* [5] 23 II, 280; *G.* 45 I, 116). Kp_{760}: 200—201°. 1,15 Teile lösen sich in 100 Teilen Wasser von 25°. $[\alpha]_D^{25}$: —4,5° (Alkohol; c = 3—7). — $C_9H_{17}N + HCl$. Tafeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 305°. — Salz einer α-Brom-[d-campher]-sulfonsäure. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Erweicht bei 175°, F: 192° (M., N., *R. A. L.* [5] 23 II, 280; *G.* 45 I, 114, 127). $[\alpha]_D^{25}$: +61,3° (Wasser; c = ca. 4), +74,2° (Alkohol; c = 1,5—6).

5. **2-Methyl-dekahydrochinolin, Dekahydrochinaldin** $C_{10}H_{19}N$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von Chinaldin in Gegenwart von sehr aktivem Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 310). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp_{752}: 216°. D_4^{20}: 0,9308; D_0^0: 0,9489. n_D^{20}: 1,497. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Reagiert stark alkalisch. — Raucht an der Luft. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an unter Bildung eines festen Carbonats. — Hydrochlorid. Sehr zerfließliches Krystallpulver. F: 284° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 134°.

1.1.2-Trimethyl-dekahydrochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{25}ON$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH$——CH_2——CH_2 / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3$. — Jodid. Krystalle. F: 230° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 311).

Dekahydrochinaldin-N-carbonsäureanilid $C_{17}H_{24}ON_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH$——CH_2——CH_2 / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Dekahydrochinaldin und Phenylisocyanat (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 311). — Krystallpulver. F: 148°.

6. **2.2.6.6-Tetramethyl-4-äthyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, 2.2.6.6-Tetramethyl-4-äthyl-Δ^3-piperidein** $C_{11}H_{21}N$ = $H_2C\cdot C(C_2H_5):CH$ / $(CH_3)_2C$—NH—$C(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Schmelzen des Hydrojodids des 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-4-äthylpiperidins (CLARKE, FRANCIS, *B.* **45**, 2063). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. — $C_{11}H_{21}N+HI$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 270° — $C_{11}H_{21}N+HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 195° (Zers.).

C. Stammkerne $C_nH_{2n-3}N$.

1. **Pyrrol** C_4H_5N = HC——CH / $HC\cdot NH\cdot CH$ (*S. 159*). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Leiten eines Gemisches von Acetylen, Ammoniak und Wasserstoff durch Röhren aus MARQUARDTscher Masse bei ca. 650° (R. MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 435), beim Leiten von Acetylen und Ammoniak über Eisenoxyd oder (mit geringerer Ausbeute) über Aluminiumoxyd bei 400—425° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **47**, 708; TSCHI., MOSCHKIN, Ж. **54** [1924], 614; *J. pr.* [2] **107** [1924], 112) und beim Leiten von Acetaldehyd und Ammoniak über erhitztes Aluminiumoxyd (TSCHI., Ж. **47**, 712; *C.* **1916** I, 920). — Kp_{756}: 129,5—130°; D_4^{20}: 0,9691; n_D^{20}: 1,5085 (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **46**, 1879; *C.* **1915** II, 470). Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Pyrrol-Dampf und von flüssigem Pyrrol: PURVIS, *Soc.* **97**, 1655, 1657; von alkoh. Pyrrol-Lösungen: PU.; KORSCHUN, ROLL, Ж. **49**, 155; *C.* **1923** III, 775. Wärmetönung der Auflösung in Benzol: TSCHE., TR. Elektrische Doppelbrechung: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 163. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 220.

Chemisches Verhalten. Pyrrol gibt bei der Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht Succinimid, geringe Mengen der Verbindungen $C_{12}H_{14}O_5N_2$ und $C_{12}H_{14}O_5N_2$ + $1{,}5H_2O$, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden und oberhalb 250° sublimieren, ferner Ammoniumsalze und schwarze kohlige Produkte (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **21** I, 619; *B.* **45**, 1842; vgl. ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **25** I, 772; *G.* **46** II, 297). Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig Succinimid, eine Verbindung $C_{12}H_{17}O_3N_3$ (S. 38) und Pyrrolschwarz (braunschwarzes bis tiefschwarzes Pulver; zersetzt sich beim Erhitzen; unlöslich in organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien; gibt mit Chromschwefelsäure Maleinimid) (ANG., *R. A. L.* [5] **24** II, 4; **27** I, 210; *G.* **46** II, 280; **48** II, 21; ANG., AL., *R. A. L.* [5] **25** I, 762, 766; *G.* **46** II, 283, 288). Pyrrolschwarz entsteht aus Pyrrol auch bei der Einw. anderer Oxydationsmittel, wie Kaliumdichromat in Essigsäure (ANG., *R. A. L.* [5] **27** I, 209; *G.* **48** II, 21). Über Beziehungen zwischen Pyrrolschwarz und den natürlichen Melaninen vgl. ANG., *R. A. L.* [5] **24** II, 5; **27** I, 417; *G.* **48** II, 67; ANG., AL., *R. A. L.* [5] **25** I, 770; *G.* **46** II, 293; SACCARDI, *R. A. L.* [5] **28** I, 309; II, 86; *G.* **49** I, 201; **50** I, 222. Ein dem Pyrrolschwarz ähnliches, in Alkalien unlösliches Produkt entsteht beim Leiten von Luft durch eine äther. Lösung von Pyrrolmagnesiumjodid (ANG., PIERONI, *R. A. L.* [5] **27** II, 302; *G.* **49** I, 156). Reines Pyrrol gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart

von Platinschwarz in Eisessig Pyrrolidin (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* 45, 1477). Pyrrolmagnesiumbromid liefert bei der Chlorierung in äther. Lösung bei —50° bis —20° 2-Chlor-pyrrol (HESS, WISSING, *B.* 47, 1427), bei der Bromierung in äther. Lösung bei —17° und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf eine Verbindung $C_8H_7N_2Br$ (chloroformartig riechendes, sehr zersetzliches Öl) (HE., WI., *B.* 48, 1884). Pyrrol liefert mit Jod in ammoniakalischer Lösung 2.3.4.5-Tetrajod-pyrrol (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 451). Reaktion mit Äthylnitrit und Natriumäthylat s. u.

Pyrrolmagnesiumhalogenid gibt mit Methyljodid in Äther 3-Methyl-pyrrol und geringe Mengen 2-Methyl-pyrrol und 2.5-Dimethyl-pyrrol (ODDO, MAMELI, *G.* 43 II, 508; 44 I, 166) sowie 2.2.3(oder 2.3.3)-Trimethyl-pyrrolenin (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] 23 I, 415), mit Äthyljodid 2-Äthyl-pyrrol, 2.5-Diäthyl-pyrrol und 2.3.5(?)-Triäthyl-pyrrol (ODDO, MAMELI, *G.* 44 II, 168; HESS, WISSING, *B.* 47, 1424; H., W., SUCHIER, *B.* 48, 1883; vgl. DE JONG, *R.* 48 [1929], 1029), mit Propyljodid 2-Propyl-pyrrol, 2.5-Dipropyl-pyrrol und 2.3.5(?)-Tripropyl-pyrrol (O., M., *G.* 44 II, 173), mit Allylbromid 2-Allyl-pyrrol und 2.5-Diallyl-pyrrol (H., *B.* 46, 3127). Pyrrol gibt mit Triphenylchlormethan in Benzol 2-Triphenylmethyl-pyrrol (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] 82, 523). Durch Einw. von Äthylnitrit auf Pyrrol in Natriumäthylat-Lösung erhält man Maleinimid-mono-oximäthyläther (Syst. No. 3202) und „Nitrosopyrrolschwarz" (s. bei 3-Oximino-pyrrolenin, Syst. No. 3181) (CUSMANO, *R. A. L.* [5] 26 II, 129; *G.* 47 II, 179). Pyrrol-kalium liefert mit Methyl-[β.β'-dichlor-isopropyl]-äther in siedendem Benzol in Wasserstoff-Atmosphäre 1.2-[β-Methoxy-trimethylen]-pyrrol(?) (Syst. No. 3111) und eine damit isomere Verbindung $C_8H_{11}ON$ (Kp_{11}: 104,5—106°; färbt sich an der Luft rasch dunkel) (HESS, FINK, *B.* 48, 2004). — Pyrrol liefert mit 4%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart oder Abwesenheit von Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung $(C_5H_5N)_x$ (S. 39), mit 20%iger wäßr. Formaldehyd-Lösung in Abwesenheit von Säuren bei 50—70° eine fast farblose, amorphe Verbindung $C_{27}H_{30}O_3N_4$ (TSCHELINZEW, MAXOROW, Ж. 48, 756, 761; *C.* 1923 I, 1505), mit wäßr. Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von wenig Kaliumcarbonat 2.5-Bis-oxymethyl-pyrrol und geringere Mengen (nicht näher beschriebenes) 2-Oxymethyl-pyrrol (TSCH., M., Ж. 48, 764, 783; *C.* 1923 I, 1505, 1507). Durch Einw. von Formaldehyd auf Pyrrol in verd. Kalilauge und nachfolgende Behandlung mit Säuren erhält man je nach den Konzentrations-Verhältnissen eine braune, amorphe Verbindung $(C_{10}H_{11}O_3N)_x$ oder eine orangefarbene, amorphe Verbindung $(C_8H_{13}O_4N)_x$ (TSCH., M., Ж. 48, 763; *C.* 1923 I, 1505). Bei der Kondensation von Pyrrol mit Aceton in Gegenwart von Salzsäure erhält man — bei einzelnen, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ausgeführten Versuchen — neben Acetonpyrrol $C_{28}H_{36}N_4$ (Syst. No. 4028) eine Verbindung $C_{25}H_{32}N_4$ (Syst. No. 4027) und eine Verbindung $C_{28}H_{36}ON_4$ (dunkelrot, amorph; schmilzt unter Zersetzung oberhalb 180°; nimmt an der Luft Sauerstoff auf) (TSCH., TRONOW, Ж. 48, 111, 113, 116, 127; *C.* 1922 III, 1295). Die Kondensation mit Aceton in Gegenwart von Oxalsäure liefert Acetonpyrrol und eine Verbindung $(C_{28}H_{36}ON_4)_3$ (rötliche Krystalle; verharzt bei 160°; gibt beim Kochen mit Salzsäure Acetonpyrrol) (TSCH., TR., Ж. 48, 122; *C.* 1922 III, 1295). Pyrrol gibt bei Gegenwart von Salzsäure in Alkohol mit Methyläthylketon und Aceton eine Verbindung $C_{30}H_{40}N_4$ (Syst. No. 4028) (TSCH., TR., Ж. 48, 1204), mit Methyl-n-hexyl-keton eine Verbindung $C_{48}H_{76}N_4$ (Syst. No. 4028) (TSCH., TR., Ж. 48, 1202), mit Mesityloxyd eine Verbindung $C_{32}H_{42}O_2N_4$(?), die sich bei 170° zersetzt (TSCH., TR., Ж. 48, 142; *C.* 1922 III, 1296), mit Cyclohexanon eine Verbindung $C_{20}H_{26}N_2$ (Syst. No. 3486), mit Cyclohexanon und Aceton Acetonpyrrol und die Verbindungen $C_{20}H_{26}N_2$ und $C_{34}H_{44}N_4$ (Syst. No. 4030) (TSCH., TR., KARMANOW, Ж. 48, 1211, 1214; *C.* 1923 III, 1087). Durch Einw. von Benzophenon auf Pyrrol bei Gegenwart von Salzsäure in Alkohol oder auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther erhält man Diphenyl-di-α-pyrryl-methan und Diphenyl-α-pyrryl-carbinol (TSCH., TR., TERENTJEW, Ж. 47, 1214, 1217; *C.* 1916 I, 1247). — Durch Einw. von Isoamylformiat auf Pyrrolmagnesiumjodid oder auf Pyrrol bei Gegenwart von Natrium in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 23 II, 66, 68) oder von Äthylformiat auf Pyrrolmagnesiumhalogenid in Äther (TSCH., TERENTJEW, Ж. 46, 1407; *B.* 47, 2652; AL., *R. A. L.* [5] 24 II, 197) erhält man 2-Formyl-pyrrol; bei der letztgenannten Umsetzung tritt auch N-Formyl-pyrrol auf (AL., *R. A. L.* [5] 24 II, 197; AL., PASSERINI, *G.* 51 I, 279). Pyrrolmagnesiumbromid liefert mit Äthylacetat 2-Acetyl-pyrrol, mit Äthylpropionat 2-Propionyl-pyrrol, mit Äthylbutyrat 2-Butyryl-pyrrol (TSCH., TE., Ж. 46, 1401; *B.* 47, 2649). Pyrrol-kalium gibt mit [β.β'-Dichlor-isopropyl]-acetat in siedendem Benzol γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd (S. 40) und dessen Dimeres (S. 40) sowie eine Verbindung $C_8H_9O_2N$ (S. 39) (HESS, FINK, *B.* 48, 1993). Pyrrolmagnesiumjodid liefert in äther. Lösung mit Acetanhydrid 2-Acetyl-pyrrol, mit Benzoesäureanhydrid 2-Benzoyl-pyrrol (ODDO, DAINOTTI, *G.* 42 I, 729). Durch Einw. von Acetylchlorid auf Pyrrol in Äther (H., *B.* 48, 1973) oder auf Pyrrolmagnesiumjodid in Äther (ODDO, *B.* 43, 1014) erhält man 2-Acetyl-pyrrol; analog verläuft die Einw. von Propionylchlorid, Butyrylchlorid, Benzoylchlorid und Phenacetylchlorid auf Pyrrolmagnesiumjodid (O.). Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Pyrrol in Äther oder Ligroin (GIUA, *G.* 47 I, 53 Anm.) oder auf Pyrrol-

magnesiumjodid in Äther (ODDO, *G.* **41** I, 250) entsteht Di-α-pyrryl-diketon. Pyrrolmagnesiumjodid gibt in Äther mit Malonylchlorid Di-pyrroyl-(2)-methan, mit Succinylchlorid α.β-Di-pyrroyl-(2)-äthan (O., D., *G.* **42** I, 719, 723). Beim Behandeln einer äther. Lösung von Pyrrolmagnesiumjodid mit Kohlendioxyd erhält man Pyrrol-carbonsäure-(2) (O., *G.* **39** I, 656); beim Erhitzen von Pyrrolmagnesiumbromid im Kohlendioxyd-Strom auf 250—270° entsteht Pyrrol-carbonsäure-(3) (O., MOSCHINI, *G.* **42** II, 255). Durch Umsetzung von Pyrrolmagnesiumbromid mit Diäthylcarbonat erhält man Pyrrol-N-carbonsäureäthylester und anscheinend geringe Mengen N.N'-Carbonyl-di-pyrrol (TSCHELINZEW, KARMANOW, Ж. **47**, 166; *C.* **1916** I, 789). Bei der Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther erhält man Pyrrol-α-carbonsäure-methylester und geringe Mengen einer bei 141° schmelzenden Verbindung (O., Mo., *G.* **42** II, 252). Mit Phosgen gibt Pyrrolmagnesiumbromid Di-α-pyrryl-keton (TSCHELINZEW, SKWORZOW, Ж. **47**, 172; *C.* **1916** I, 789). — Pyrrolmagnesiumbromid gibt mit Äthylenoxyd in Benzol-Lösung bei 40—50° β-Pyrryl-(2)-äthylalkohol (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1892), mit Propylenoxyd in kaltem Äther β-Pyrryl-(2)-isopropylalkohol (H., *B.* **46**, 3117; BAYER & Co., D. R. P. 279197; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 797). Pyrrol-kalium liefert mit Epichlorhydrin in siedendem Äther γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd und dessen Dimeres (S. 40) (H., F., *B.* **48**, 1990; B. & Co.). Durch Einw. von Xanthydrol auf Pyrrol in Eisessig entsteht Dixanthylpyrrol (S. 39) (FOSSE, *C. r.* **158**, 1435; *A. ch.* [9] **6**, 66). Pyrrolmagnesiumchlorid gibt mit Pyrrol-α-carbonsäure-chlorid in Äther Di-α-pyrryl-keton (TSCH., SK.); analog gibt Pyrrolmagnesiumjodid mit salzsaurem Cinchoninsäurechlorid in siedendem Benzol [Pyrryl-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton (KARRER, *B.* **50**, 1503).

Nach subcutaner Injektion von Pyrrol treten im Kaninchenharn Verbindungen auf, die an der Luft in Melanine übergehen (SACCARDI, *R. A. L.* [5] **28** I, 309; II, 86; *G.* **49** I, 201; **50** I, 222). Über Bildung von Melaninen bei der Einw. von Organbrei auf Pyrrol vgl. S., *R. A. L.* [5] **28** II, 88.

Farbreaktionen. Pyrrol gibt in wäßr. Lösung mit Nitroprussidnatrium und Alkalilauge nach DENIGÈS (*Fr.* **49**, 317) eine grünlichgelbe bis rote, in Grün übergehende, nach HERZFELD (*Bio. Z.* **56**, 93) eine braunrote, mit Chloroform extrahierbare, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **27** I, 419; *G.* **48** II, 69) eine violette Färbung; die Färbung geht beim Ansäuern mit Eisessig in Blau (D.; A.; vgl. EPPINGER, *Bio. Z.* **28**, 188), beim Erwärmen mit Salzsäure in Rot über (D.); Unterscheidung von Pyrrol und Indol mit Hilfe dieser Reaktion: HE. Pyrrol gibt in konz. Schwefelsäure mit Formaldehyd, Glyoxal oder Glyoxylsäure gelblichbraune bis rotbraune Färbungen (HOMER, *Biochem. J.* 7, 117). Gibt in wäßrig-alkoholischer Salzsäure mit Vanillin eine rötlichgelbe, mit Zimtaldehyd eine gelbe, in Grün übergehende, mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine carminrote Färbung (D., *Fr.* **49**, 318). Gibt in alkoh. Lösung mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und verd. Natronlauge eine violette, beim Ansäuern mit Salzsäure in Grün übergehende Färbung (D., *Fr.* **49**, 318). Gibt mit Isatin in salzsaurer Lösung eine violette Färbung (D.).

Verbindung von Pyrrol mit Trypanrot $C_4H_5N + Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5$. *B.* Aus den Komponenten in siedendem 50%igem Alkohol (KRAUSS, *Am. Soc.* **36**, 967). — Rotbraun. Löslich in Wasser mit gelbroter Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther. Gibt keine Pyrrol-Reaktionen.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Pyrrol.

Trimeres Pyrrol, Tripyrrol $C_{12}H_{15}N_3$ bezw. $C_{12}H_{17}ON_3$ *(S. 163)*. *B.* Zur Bildung des Hydrochlorids vgl. TSCHELINZEW, TRONOW, WOSKRESSENSKI, Ж. **47**, 1227; *C.* **1916** I, 1246. — Prismen (aus Ligroin). F: 98—99° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 69), ca. 86° bis 89° (TSCH., TR., W.). Zersetzt sich bei 130° (TSCH., TR., W.). — Entwickelt bei der Einw. von Isopropylmagnesiumjodid 1 Mol Propan (TSCH., TR., W., Ж. **47**, 1234; *C.* **1916** I, 1246). Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol eine rote Färbung (F., B.).

Pyrrolmagnesiumhydroxyd, Pyrrylmagnesiumhydroxyd C_4H_6ONMg =
HC————CH HC——CH
HC·N(Mg·OH)·CH oder HC·NH·C·Mg·OH *(S. 163)*. Wärmetönung der Zersetzung des Jodids durch Wasser: TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **46**, 1880; *C.* **1915** II, 470. Weitere Umsetzungen von Pyrrolmagnesiumhalogeniden s. unter den Reaktionen des Pyrrols, S. 36—38.

Verbindung $C_{12}H_{17}O_3N_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Pyrrol mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **25** I, 763, 765; *G.* **46** II, 286, 288). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 164° (Zers.); färbt sich bei weiterem Erhitzen blau. — Wird am Licht gelb. Entfärbt Permanganat. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser erst eine braune Färbung, dann einen braunen, in Alkalien löslichen Niederschlag. Beim Eindampfen der essigsauren Lösung auf dem Wasserbad erhält man ein blauviolettes Pulver.

Pyrrolschwarz s. S. 36.

Verbindung $(C_5H_5N)_x$. Mol.-Gew. in Chloroform (ebullioskopisch), Aceton (ebullioskopisch) und Bromoform (kryoskopisch): ca. 560 (TSCHELINZEW, MAXOROW, Ж. **48**, 758; *C.* **1923** I, 1505). — *B.* Bei der Einw. von 4%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung auf Pyrrol in Gegenwart oder Abwesenheit von Mineralsäuren (TSCH., M.). — Rötlich, amorph. F: ca. 82—83°. — Liefert bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Alkohol eine orangegelbe amorphe Verbindung $C_{28}H_{34}O_6N_4$ (?), in Aceton eine zinnoberrote amorphe Verbindung $C_{30}H_{36}O_3N_4$ (?).

Verbindung $C_8H_9O_2N$ (vielleicht ein Diacetylpyrrol). *B.* Neben anderen Verbindungen aus Pyrrol-kalium und [β.β'-Dichlor-isopropyl]-acetat in siedendem Benzol (HESS, FINK, *B.* **48**, 1993). — Prismen (aus Petroläther). F: 55°. Kp_{16-17}: 105°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und kaltem Petroläther. Leicht löslich in Alkalien, durch Säuren fällbar. — Spaltet beim Kochen mit Säuren Essigsäure ab. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelrote Färbung. — Bildet ein gut krystallisierendes Kaliumsalz.

Dixanthylpyrrol $C_{30}H_{21}O_2N = C_4H_3N(C_{13}H_9O)_2$. *B.* Aus Xanthydrol und Pyrrol in Eisessig (FOSSE, *C. r.* **158**, 1435; *A. ch.* [9] **6**, 66). — Krystalle (aus Benzol). F: 195—200° (Zers.).

N-Methyl-pyrrol $C_5H_7N = C_4H_4N\cdot CH_3$ *(S. 163).* *B.* Durch Kochen von Pyrrolkalium mit Methyljodid (ODDO, *G.* **44** I, 710; *B.* **47**, 2430) oder mit Methyljodid und Äther (HESS, WISSING, *B.* **47**, 1422). — Kp_{756}: 112—113° (O.); Kp_{743}: 113—114,5° (H., *B.* **48**, 1974). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von N-Methyl-pyrrol in Benzol entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 + HCl$ (Pulver; zersetzt sich bei ca. 190°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol) (TSCHELINZEW, TRONOW, WOSKRESSENSKI, Ж. **47**, 1238; *C.* **1916** I, 1246). N-Methyl-pyrrol liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 210° im Rohr 2.5-Diäthyl-pyrrol (H., WI., *B.* **47**, 1426). N-Methyl-pyrrol gibt mit wäßr. Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat 1-Methyl-2.5-bis-oxymethyl-pyrrol (TSCH., MAXOROW, Ж. **48**, 770; *C.* **1923** I, 1505). Gibt mit Aceton in wäßrig-alkoholischer Salzsäure eine Verbindung $(C_{32}H_{42}N_4)_x$ (s. u.) (TSCH., TR., Ж. **48**, 135; *C.* **1922** III, 1296). Liefert mit Acetylchlorid in Äther 1-Methyl-2-acetyl-pyrrol (O., *G.* **44** I, 711; *B.* **47**, 2431; vgl. H., W., *B.* **47**, 1422; H., *B.* **48**, 1969).

Verbindung $(C_{32}H_{42}N_4)_x$. Mol.-Gew. in Benzol (kryoskopisch): ca. 1440 (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **48**, 136; *C.* **1922** III, 1296). — *B.* Aus N-Methyl-pyrrol und Aceton in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (TSCH., TR., Ж. **48**, 135; *C.* **1922** III, 1296). — Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 153—155°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol.

N-Phenyl-pyrrol $C_{10}H_9N = C_4H_4N\cdot C_6H_5$ *(S. 164).* Liefert in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad mit Formaldehyd eine Verbindung $C_{11}H_9N$ (zersetzt sich von 100° an; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln), mit Paraldehyd eine Verbindung $C_{12}H_{11}N$ (gelbliches Pulver; zersetzt sich bei 195—200°; ziemlich leicht löslich in Benzol, löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol und Äther), mit Propionaldehyd eine Verbindung $C_{13}H_{13}N$ (gelbe Flocken; zersetzt sich bei 145°) (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 601, 603). Die Verbindung $C_{12}H_{11}N$ entsteht auch aus N-Phenyl-pyrrol und Paraldehyd in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure in heißem Alkohol (C., B.).

N-Benzyl-pyrrol $C_{11}H_{11}N = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 164).* *B.* Aus Pyrrol-kalium und Benzylbromid in siedendem Äther (ODDO, *G.* **44** I, 712; *B.* **47**, 2432).

N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-pyrrol $C_7H_{10}ONCl = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd (S. 40) und Chlorwasserstoff in kaltem Äther (HESS, FINK, *B.* **48**, 1999). — Kp_{12}: 109—110°; Kp_{19-20}: 122,5° (unkorr.).

N-[γ-Chlor-β-methoxy-propyl]-pyrrol $C_8H_{12}ONCl = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Schütteln von N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-pyrrol mit Methyljodid und Silberoxyd (HESS, FINK, *B.* **48**, 2000). — Öl von blumigem Geruch. Kp_{20}: 103,5—105°. — Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 130—135° im Rohr 1.2-[β-Methoxy-trimethylen]-pyrrol (?) (Syst. No. 3111) und N-[γ-Oxy-β-methoxy-propyl]-pyrrol (S. 40). Gibt mit Pyrrol-kalium bei 120—130° im Wasserstoff-Strom 1.2-[β-Methoxy-trimethylen]-pyrrol (?) und N.N'-[β-Methoxy-trimethylen]-di-pyrrol (S. 40).

N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-pyrrol (?) $C_7H_{10}ONBr = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$ (?). *B.* Wurde aus γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd (S. 40) durch Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser erhalten (HESS, FINK, *B.* **48**, 1995). — Kp_{14-15}: 137—139° (unter geringer Zers.).

N-[γ-Brom-β-acetoxy-propyl]-pyrrol (?) $C_9H_{12}O_2NBr = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2Br$ (?). *B.* Aus N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-pyrrol (?) durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Acetylchlorid (HESS,

FINK, *B.* **48**, 1996). — Sirup. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. — Verharzt an der Luft. Gibt bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung N-[β-Oxy-γ-methoxy-propyl]-pyrrol (?) (s. u.) und andere Produkte.

N-[γ-Brom-β-(4-nitro-benzoyloxy)-propyl]-pyrrol (?) $C_{14}H_{13}O_4N_2Br = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2Br$ (?). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HESS, FINK, *B.* **48**, 1997). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80°.

N-[β-Oxy-n-amyl]-pyrrol $C_9H_{15}ON = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd und Äthylmagnesiumbromid in siedendem Benzol (HESS, FINK, *B.* **48**, 1995). — Kp_{14}: 115—117°.

N-[β.γ-Dioxy-propyl]-pyrrol, γ-[Pyrryl-(1)]-propylenglykol $C_7H_{11}O_2N = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man erhitzt γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd in einem mit Stickstoff gefüllten Rohr mit Wasser auf 100° (HESS, FINK, *B.* **48**, 1998). — Kp_{15}: 167—168° (H., F.). Löslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in Toluol, fast unlöslich in Xylol (H., F.). — Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig N-[β.γ-Dioxy-propyl]-pyrrolidin (H., *B.* **46**, 3123; BAYER & Co., D. R. P. 283333; *C.* **1915** I, 927; *Frdl.* **12**, 798). Geht bei Einw. von konz. Schwefelsäure in γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd über (H., F.). Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd: H., F.

N-[γ-Oxy-β-methoxy-propyl]-pyrrol $C_8H_{13}O_2N = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von N-[γ-Chlor-β-methoxy-propyl]-pyrrol mit methylalkoholischer Kalilauge auf 130—135° im Rohr (HESS, FINK, *B.* **48**, 2002). — Kp_{26}: 105—108°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

N-[β-Oxy-γ-methoxy-propyl]-pyrrol (?) $C_8H_{13}O_2N = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus N-[γ-Brom-β-acetoxy-propyl]-pyrrol (?) durch Einw. von Natriummethylat-Lösung (HESS, FINK, *B.* **48**, 1996). — Kp_{12}: 143°.

N-Formyl-pyrrol $C_5H_5ON = C_4H_4N\cdot CHO$. *B.* Neben 2-Formyl-pyrrol bei der Einw. von Äthylformiat auf Pyrrolmagnesiumjodid in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 197; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 279). — Nach Petroleum riechende Flüssigkeit. Kp_{22}: 39° (A., P.).

Pyrrol-N-carbonsäureäthylester $C_7H_9O_2N = C_4H_4N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 165).* *B.* Durch Einw. von Diäthylcarbonat auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther (TSCHELINZEW, KARMANOW, Ж. **47**, 166; *C.* **1916** I, 789). — Kp_{749}: 179—180°. D_4^{18}: 1,0697. n_D^{20}: 1,4779.

N.N'-[β-Methoxy-trimethylen]-di-pyrrol $C_{12}H_{16}ON_2 = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NC_4H_4$. *B.* Aus N-[γ-Chlor-β-methoxy-propyl]-pyrrol und Pyrrol-kalium bei 120—130° im Wasserstoff-Strom (HESS, FINK, *B.* **48**, 2001). — Kp_{20}: 149,5—150,5°.

N-[β.γ-Oxido-propyl]-pyrrol, γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd $C_7H_9ON = C_4H_4N\cdot CH_2\cdot CH\underset{O}{\diagdown\diagup}CH_2$. *B.* Aus Pyrrol-kalium und Epichlorhydrin in siedendem Äther (HESS, FINK, *B.* **48**, 1990; BAYER & Co., D. R. P. 279197; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 797), neben dem Dimeren (s. u.) (H., F.). Neben anderen Verbindungen aus Pyrrol-kalium und [β.β'-Dichlor-isopropyl]-acetat in siedendem Benzol (H., F., *B.* **48**, 1993). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf N-[β.γ-Dioxy-propyl]-pyrrol (H., F., *B.* **48**, 1998). — Flüssigkeit von senfölartigem Geruch. Kp_{11}: 93—94° (korr.) (H., F.); Kp_{13}: 95—96° (B. & Co.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und in verd. Alkalien (B. & Co.). — Färbt sich beim Aufbewahren gelb (H., F.). Lagert sich bei rascher Verdampfung in einem auf 350—400° erhitzten Rohr bei 14 mm Druck in γ-[Pyrryl-(2)]-propylenoxyd (Syst. No. 4193) um (B. & Co.). Gibt beim Erhitzen mit Wasser in einem mit Stickstoff gefüllten Rohr auf 100° N-[β.γ-Dioxy-propyl]-pyrrol (H., F.). Liefert mit Chlorwasserstoff-Gas in äther. Lösung N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-pyrrol (H., F.). Gibt bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Äther ein Produkt, das bei nachfolgender Behandlung mit Wasser in N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-pyrrol (?) übergeht; bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Benzol erhält man N-[β-Oxy-n-amyl]-pyrrol (H., F.).

Dimeres γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd $C_{14}H_{18}O_2N_2$ (vielleicht $C_4H_4N\cdot CH_2\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot CH_2}{CH_2\cdot O}{>}CH\cdot CH_2\cdot NC_4H_4$). Das Mol.-Gew. ist in Naphthalin kryoskopisch bestimmt. — *B.* Neben γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd aus Pyrrol-kalium und Epichlorhydrin in siedendem Äther (HESS, FINK, *B.* **48**, 1990). Neben γ-[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd und einer Verbindung $C_8H_9O_2N$ (S. 39) aus Pyrrol-kalium und [β.β'-Dichlor-isopropyl]-acetat in siedendem Benzol (H., F., *B.* **48**, 1993). — Kp_{16}: 195—200°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe.

2-Chlor-pyrrol $C_4H_4NCl = \begin{matrix}HC\text{---}CH\\ HC\cdot NH\cdot CCl\end{matrix}$ *(S. 166). B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und ca. 2 Atomen Chlor in absol. Äther bei —50° bis —20° (HESS, WISSING, *B.* **47**, 1427). — Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich in den meisten Lösungsmitteln rasch; die Lösungen in Ligroin und Petroläther sind haltbarer.

2.3.4.5-Tetrajod-pyrrol, Jodol $C_4HNI_4 = \begin{matrix}IC\text{---}CI\\ IC\cdot NH\cdot CI\end{matrix}$ *(S. 168). B.* Aus Pyrrol und Jod in ammoniakalischer Lösung (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 451). — Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 163. — Über die thermische Zersetzung und über das Verhalten gegen Alkalien bei höherer Temperatur vgl. PAULY, WALTZINGER, *B.* **46**, 3132. — Verbindung mit Trypanrot $C_4HNI_4 + Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5$. *B.* Aus den Komponenten in siedendem 50%igem Alkohol (KRAUSS, *Am. Soc.* **36**, 967). Dunkelbraun. Löslich in Wasser mit roter Farbe. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird Jod abgespalten.

3-Nitro-pyrrol bezw. **3-Isonitro-pyrrolenin** $C_4H_4O_2N_2 = \begin{matrix}HC\text{---}C\cdot NO_2\\ HC\cdot NH\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC\text{---}C{:}NO_2H\\ HC\cdot N{:}CH\end{matrix}$ *(S. 169). B.* Zur Bildung aus Pyrrol und Äthylnitrat in Gegenwart von Natrium vgl. ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **20** I, 311; HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37**, 2551. Aus 3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) und aus 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Naphthalin im Rohr, neben dimerem 3-Nitro-pyrrol (s. u.) (H., H., *Am. Soc.* **37**, 2550). — Gelbliche Prismen und Blättchen (aus Ligroin) oder Rhomboeder (aus Wasser). F: 63,5° (A., A.; H., H.). — Geht beim Erhitzen auf ca. 70° in dimeres 3-Nitro-pyrrol (s. u.) über (H., H.). — $AgC_4H_3O_2N_2$. Gelber Niederschlag (A., A.).

Dimeres 3-Nitro-pyrrol, Bis-[3-nitro-pyrrol] $C_8H_8O_4N_4$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-pyrrol auf ca. 70° (HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37**, 2552). Neben 3-Nitro-pyrrol beim Erhitzen von 3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) oder 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) mit Naphthalin im Rohr (H., H.). — Gelbliche Prismen (aus Wasser), gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Wird durch kaltes Wasser anscheinend in monomeres 3-Nitro-pyrrol verwandelt.

2. Stammkerne C_5H_7N.

1. ***2-Methyl-pyrrol, α-Methyl-pyrrol*** $C_5H_7N = \begin{matrix}HC\text{---}CH\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ *(S. 170). B.* In geringer Menge bei der Einw. von Methyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid auf dem Wasserbad (ODDO, MAMELI, *G.* **43** II, 508). Aus Methyl-α-pyrryl-ketazin durch Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung in einer Stickstoff-Atmosphäre im Rohr auf 200—210° (KNORR, HESS, *B.* **45**, 2633). — Kp_{752}: 147° (K., H.).

2. ***3-Methyl-pyrrol, β-Methyl-pyrrol*** $C_5H_7N = \begin{matrix}HC\text{---}C\cdot CH_3\\ HC\cdot NH\cdot CH\end{matrix}$ *(S. 171). B.* Als Hauptprodukt neben geringeren Mengen 2-Methyl-pyrrol und anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid auf dem Wasserbad (ODDO, MAMELI, *G.* **43** II, 508). — Indolähnlich riechendes Öl. Kp_{11}: 45° (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 71). — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol Methylsuccindialdoxim (O., M., *G.* **44** II, 166). — Gibt mit Quecksilberchlorid-Lösung einen amorphen Niederschlag (P., H.).

3. Stammkerne C_6H_9N.

1. ***2-Äthyl-pyrrol, α-Äthyl-pyrrol*** $C_6H_9N = \begin{matrix}HC\text{---}CH\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5\end{matrix}$ *(S. 171). B.* Beim Erhitzen von Pyrrolmagnesiumbromid mit Äthyljodid (ODDO, MAMELI, *G.* **44** II, 168) oder mit Äthylbromid (HESS, WISSING, *B.* **47**, 1424; H., W., SUCHIER, *B.* **48**, 1883) in Äther. — Kp: 164—166° (O., M.); Kp_{17-18}: 66—68° (H., W., S.).

2. ***2.3-Dimethyl-pyrrol, α.β-Dimethyl-pyrrol*** $C_6H_9N = \begin{matrix}HC\text{---}C\cdot CH_3\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ *(S. 172). B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3246) im Kohlendioxyd-Strom auf 190—195° (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 73; P., WILKE, *B.* **45**,

2590). Aus den bei der Reduktion von Hämatoporphyrin (s. 4. Hauptabt. bei Hämin) mit Zinkstaub und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Neutralisation des Reaktionsgemisches ausgefällten Zinksalzen beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 320° (P., *A.* **366**, 268; **377**, 334; P., H., *B.* **45**, 2597, 2600; vgl. a. P., MERZBACHER, *B.* **42**, 3254). Beim Erhitzen von Bilirubin (s. 4. Hauptabt.) mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 370° (P., THANNHAUSER, *A.* **390**, 198). — Kp_{11}: 62° (P., H., *A.* **395**, 73); Kp_{14}: 65° (P., W.). — Gibt bei Oxydation mit Chromschwefelsäure unterhalb 8° geringe Mengen Citraconsäureimid neben Essigsäure und Citraconsäure (P., *A.* **377**, 339).

Dimeres 2.3-Dimethyl-pyrrol, Bis-[2.3-dimethyl-pyrrol] $C_{12}H_{18}N_2 = (C_6H_9N)_2$ (*S. 172*). *B.* Das Pikrat entsteht bei der Einw. von Pikrinsäure auf 2.3-Dimethyl-pyrrol in feuchtem Äther (PILOTY, THANNHAUSER, *A.* **390**, 201; P., WILKE, *B.* **45**, 2590). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt im Kohlendioxyd-Strom (P., W., *B.* **45**, 2590). — Krystalle (aus Petroläther). F: 84° bis 85° (P., TH.; P., W.). Kp_{15}: ca. 163—167° (P., STOCK, *B.* **46**, 1012). Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf (P., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, heißem Petroläther und Wasser (P., TH.; P., W.). — Gibt die Fichtenspan-Reaktion (P., TH.). — Pikrat $C_{12}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (P., TH.).

1-Äthyl-2.3-dimethyl-pyrrol $C_8H_{13}N = \begin{array}{c}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \|\qquad\qquad \| \\ HC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Durch trockne Destillation von 1-Äthyl-2.3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) im Kohlendioxyd-Strom (PILOTY, WILKE, *B.* **46**, 1601). — Kp_{11}: 59°. — Einw. von äther. Salzsäure: P., W.

3. ***2.4-Dimethyl-pyrrol, α.β'-Dimethyl-pyrrol*** $C_6H_9N = \begin{array}{c}CH_3\cdot C\text{———}CH\\ \|\qquad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ (*S. 172*). *B.* Aus Aceton und Aminoaceton-hydrochlorid in überschüssiger 30%iger Natronlauge (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 65). Durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 200° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 14). Durch Behandeln von 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester mit mäßig konz. Schwefelsäure (F., B., *H.* **80**, 14). Bei der Destillation von β-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-propionsäure (F., RÖSE, *H.* **91**, 188). Bei der Reduktion von α.α-Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-äthan (F., B., *H.* **87**, 263), von α.α-Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrryl-(3)]-äthan (F., B., *H.* **83**, 63), von α.α-Bis-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-äthan (F., B., *H.* **87**, 265) oder von $1^1.1^1$-Bis-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-toluol (F., R., *H.* **82**, 401) mit Jodwasserstoff in Essigsäure in der Wärme. — Kp_{10}: 62—63° (P., H.). — Wird durch Wasserstoffperoxyd in Essigsäure zu 4-Amino-pentan-carbonsäure-(2)(?) oxydiert (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **25** I, 774; *G.* **46** II, 298). Gibt beim Behandeln mit Äthylnitrat und Natrium in Äther 3-Nitro-2.4-dimethyl-pyrrol (AN., AL., *R. A. L.* [5] **20** I, 313). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210—220° hauptsächlich 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol und geringere Mengen 2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol (F., B., *H.* **77**, 196). Kondensiert sich mit Glyoxal in siedendem Alkohol zu der Verbindung der Formel I (F., *B.* **47**, 2540), mit 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) in Gegenwart von konz. Salzsäure zu der Verbindung $C_{13}H_{16}N_2$, Formel II oder III (Syst. No. 3484) (P., KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2540). Beim Behandeln von 2.4-Dimethyl-pyrrol-magnesiumhalogenid mit Ameisensäure-

I. $\begin{array}{c}HC\text{——}C\cdot CH_3\ CH_3\cdot C\text{==}CH\\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\text{——}CH\text{==}C\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$

II. $\begin{array}{c}HC\text{——}C\text{——}CH\text{==}C\text{——}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\ CH_3\cdot C:N\cdot CH\end{array}$ III. $\begin{array}{c}HC\text{——}C\text{——}CH\text{==}C\cdot N:C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\ CH_3\cdot C\text{==}CH\end{array}$

isoamylester erhält man 3.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(2) in geringer Ausbeute (AL., *R. A. L.* [5] **24** II, 196; AL., PASSERINI, *G.* **51** I, 277). Eine Lösung von 2.4-Dimethyl-pyrrol in alkoholfreiem Äther gibt beim Schütteln mit einer Benzoldiazoniumchlorid-Lösung 5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-pyrrolenin und das Hydrochlorid einer Verbindung $C_{24}H_{24}N_6$ (s. u.) (MARCHLEWSKI, *H.* **61**, 277; M., ROBEL, *B.* **43**, 261). Die Umsetzung der äther. Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure führt zu 3(oder 5)-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-pyrrolenin (F., B., *H.* **76**, 482). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure eine intensive rote Färbung (F., MEYER-BETZ, *H.* **75**, 236). — Verhalten im Organismus: F., M.-B. — Pikrat $C_6H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 92—93° (F., B., *H.* **80**, 15).

Verbindung $C_{24}H_{24}N_6$. *B.* Das Hydrochlorid erhält man beim Schütteln einer Lösung von 2.4-Dimethyl-pyrrol in alkoholfreiem Äther mit einer Benzoldiazoniumchlorid-Lösung (MARCHLEWSKI, ROBEL, *B.* **43**, 261; vgl. a. M., *H.* **61**, 277). — $C_{24}H_{24}N_6 + HCl$. Rubinrote, metallisch glänzende Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt bis 300° nicht. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol und Äther mit blauer Farbe, in Benzol mit violettblauer Farbe. 1 g löst sich in 300 cm³ Chloroform. Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform: M., R. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol oder beim Behandeln mit Alkalien.

3-Nitro-2.4-dimethyl-pyrrol $C_6H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot NO_2 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Behandeln von 2.4-Dimethyl-pyrrol mit Äthylnitrat und Natrium in Äther (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **20** I, 313). — Prismen (aus Ligroin). F: 111°. — Ist in alkoh. Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig.

4. ***2.5-Dimethyl-pyrrol, α.α'-Dimethyl-pyrrol*** $C_6H_9N = \begin{array}{c} HC \text{———} CH \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ *(S. 172)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid (ODDO, MAMELI, *G.* **43** II, 515). — Kp_{758}: 168—170° (O., M.). — Liefert bei Einw. von 2 Mol Sulfurylchlorid in Äther unter Kühlung und längerem Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser 3.4-Dichlor-pyrrol-dialdehyd-(2.5) und 3.4-Dichlor-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **19** II, 646). Verhalten beim Erhitzen mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Methanol im Rohr auf 140°: PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **22** II, 707. Beim Kochen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-magnesiumjodid mit Isopropyljodid erhält man 2.5-Dimethyl-3-isopropyl-pyrrol und zwei isomere Dimethyl-diisopropyl-pyrrolenine (S. 53, 54) (PL., TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 413); beim Kochen der Magnesiumverbindung mit Ameisensäureäthylester in Äther bilden sich 1-Formyl-2.5-dimethyl-pyrrol und geringere Mengen 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 196; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 273). 1 Mol 2.5-Dimethyl-pyrrol reagiert beim Behandeln mit 4 Mol Chinon unter Bildung von 2.5-Dimethyl-3.4-dichinonyl-pyrrol (Syst. No. 3237) und Hydrochinon (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3615). Kondensiert sich mit 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) in Gegenwart von konz. Salzsäure zu der Verbindung $\begin{array}{c} HC \text{——} C \text{——} CH = C \text{——} CH \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 3484) (PILOTY, KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2538). Die äther. Lösung gibt beim Schütteln mit diazotierter Sulfanilsäure 3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **76**, 482).

1.2.5-Trimethyl-pyrrol $C_7H_{11}N = \begin{array}{c} HC \text{———} CH \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ *(S. 173)*. *B.* Durch Erhitzen von 1.2.5-Trimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 16). — Kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure unter Bildung von 3-[4-Sulfo-benzolazo]-1.2.5-trimethyl-pyrrol (Syst. No. 3448).

1-Isopropyl-2.5-dimethyl-pyrrol $C_9H_{15}N = \begin{array}{c} HC \text{———} CH \\ CH_3\cdot C\cdot N[CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Destillation von 1-Isopropyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 414). — Kp: 182—183°.

1-Formyl-2.5-dimethyl-pyrrol $C_7H_9ON = \begin{array}{c} HC \text{———} CH \\ CH_3\cdot C\cdot N(CHO)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Neben 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) beim Kochen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-magnesiumjodid mit Ameisensäureäthylester in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 196; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 273). — Intensiv riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 35°. Kp: 175—185°. Ist ziemlich leicht flüchtig. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 200—210° geringe Mengen 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3). Wird durch siedende verdünnte Natronlauge zu 2.5-Dimethylpyrrol verseift.

1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol bezw. **2.5-Dimethyl-pyrrolenin-1-oxyd** $C_6H_9ON = \begin{array}{c} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{array}\!\!>N\cdot OH$ bezw. $\begin{array}{c} H_2C\cdot C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{array}\!\!>N:O$ *(vgl. S. 175)*. *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **158**, 1687; vgl. a. KNORR, *A.* **236**, 300). — Nadeln. F: 44—45°; Kp_{19-20}: 126—127° (BL.). — Polymerisiert sich beim Aufbewahren zu einem rotbraunem Öl (BL.). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 2.5-Dimethyl-pyrrolin (S. 43) (BL.).

1-Anilino-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{12}H_{14}O_2 = \begin{array}{c} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{array}\!\!>N\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 175)*. *B.* Durch Erhitzen von Acetonylaceton-bis-phenylhydrazon in Gegenwart von Kupferchlorür auf 180—190° (ARBUSOW, CHRUTZKI, Ж. **45**, 699; *C.* **1913** II, 1474). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 91—92°.

4. Stammkerne $C_7H_{11}N$.

1. *2-Propyl-pyrrol, α-Propyl-pyrrol* $C_7H_{11}N$ = HC——CH / HC·NH·C·CH_2·C_2H_5. *B.* Durch Reduktion von 2-[β-Oxy-propyl]-pyrrol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr bei 110° (HESS, *B.* **46**, 3119). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Propyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid auf dem Wasserbad (ODDO, MAMELI, *G.* **44** II, 173). Entsteht anscheinend bei der Destillation von Pyrrol mit Propylalkohol über Zinkstaub (DENNSTEDT, *B.* **25**, 3636). — Pyrrolähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{753}: 176—179° (O., M.), Kp_{17}: 70—71° (H.). Färbt sich an der Luft und am Licht gelb (O., M.; vgl. D.).

2. *2-Methyl-3-äthyl-pyrrol, α-Methyl-β-äthyl-pyrrol* $C_7H_{11}N$ = HC——C·C_2H_5 / HC·NH·C·CH_3. *B.* Durch Destillation von 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4) unter vermindertem Druck (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 37). — Kp_{15}: 75—77°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in absol. Äther oder beim Behandeln mit Pikrinsäure erhält man die entsprechenden Salze des Bis-[2-methyl-3-äthyl-pyrrols] (s. u.).

Dimeres 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol, Bis-[2-methyl-3-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{22}N_2$ = $(C_7H_{11}N)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{15}: ca. 172° (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 37). Krystallisiert bei längerem Aufbewahren in der Kälte teilweise. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. — Pikrat $C_{14}H_{22}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 136°.

1.2-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol $C_8H_{13}N$ = HC——C·C_2H_5 / HC·N(CH_3)·C·CH_3. *B.* Durch Erhitzen von 1.2-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4) im Kohlendioxyd-Strom auf 230° (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 39). — Kp_{10}: 59—61°.

3. *3-Methyl-4-äthyl-pyrrol, β-Methyl-β′-äthyl-pyrrol, Opsopyrrol,* Hämopyrrol a $C_7H_{11}N$ = CH_3·C——C·C_2H_5 / HC·NH·CH. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Hämin mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig auf dem Wasserbad (PILOTY, STOCK, *A.* **392**, 220, 225, 233; *B.* **46**, 1010; P., ST., DORMANN, *A.* **406**, 364; H. FISCHER, EISMAYER, *B.* **47**, 1821; GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, *H.* **81**, 89; *B.* **47**, 2161; H. FISCHER, H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 48, 50). Durch Erhitzen von Methyläthylmaleinsäureimid mit Zinkstaub im Kohlendioxyd-Strom (G., M., *H.* **81**, 87; *B.* **47**, 2161). — Kp_{11}: 74—75°; Kp_{18}: 81° (P., ST., *A.* **392**, 234). Färbt sich in dünner Schicht an der Luft langsam rotviolett (P., ST.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure ist farblos (P., ST.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Methyläthylmaleinsäureimid (P., ST.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung erhält man das bei 197—198° schmelzende Oxim des Methyläthylmaleinsäureimids (P., ST.). 3-Methyl-4-äthyl-pyrrol liefert beim Erhitzen mit Kaliumäthylat-Lösung im Rohr auf 210° 3-Methyl-2.4.5-triäthyl-pyrrol (F., EI., *B.* **47**, 1825). Gibt bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid zwei Verbindungen, deren Hydrochloride bei 233° bezw. 264° schmelzen (G., M., *H.* **81**, 88). Mit p-Toluoldiazoniumchlorid erhält man die Hydrochloride der Verbindungen $C_{28}H_{32}N_6$ und $C_{21}H_{23}N_5$ (s. u.) (G., M., *B.* **47**, 2160).

Verbindung $C_{28}H_{32}N_6$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $C_{28}H_{32}N_6$ + HCl. Blaue Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 252° (GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **47**, 2160).

Verbindung $C_{21}H_{23}N_5$. *B.* s. im zweitvorangehenden Artikel. — $C_{21}H_{23}N_5$ + HCl. Rotbraune Nadeln. F: 256° (GR., M., *B.* **47**, 2161). Unlöslich in Chloroform.

4. *2.2.3(oder 2.3.3)-Trimethyl-pyrrolenin* $C_7H_{11}N$ = HC═C·CH_3 / HC:N·C(CH_3)$_2$ oder HC——C(CH_3)$_2$ / HC·N:C·CH_3. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Pyrrolmagnesiumbromid mit Methyljodid in Äther (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 415). — Pikrat $C_7H_{11}N$ + $C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 218—219°.

5. *2.3.4-Trimethyl-pyrrol, α.β.β′-Trimethyl-pyrrol* $C_7H_{11}N$ = CH_3·C——C·CH_3 / HC·NH·C·CH_3. *B.* Durch längere Einw. von überschüssiger 30%iger Kalilauge auf

Methyläthylketon und Aminoaceton-hydrochlorid (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 66). Aus Bis-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-methan (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 60), aus [2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrryl-(3)]-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-methan (F., B., *H.* **87**, 261) oder aus 2.3.4-Trimethyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol (F., HAHN, *H.* **84**, 257) durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in der Wärme. Bei allmählichem Erhitzen von Bilirubin (s. 4. Hauptabt.) mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 370° (PILOTY, THANNHAUSER, *A.* **390**, 198, 202). — Prismen. F: 37—38° (F., HA.). Kp_{10}: 71—72,5° (P., HI.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P., HI.; F., HA.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft und am Licht schnell rot und verharzt (F., HA.). Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd in verd. Schwefelsäure Dimethylmaleinsäureimid, beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung das Monoxim dieser Verbindung (F., HA.). Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat im Rohr auf 230° 2.3.4-Trimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., HA.). Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von 5-Phenylhydrazono-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (P., HI.), mit diazotierter Sulfanilsäure unter Bildung von 5-[4-Sulfo-phenyl-hydrazono]-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (F., HA.). — Pikrat $C_7H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 140° (Zers.) (P., TH., *A.* **390**, 202; P., HI., *A.* **395**, 67), 147—148° (F., HA., *H.* **84**, 257).

6. ***2.3.5-Trimethyl-pyrrol, α.β.α'-Trimethyl-pyrrol*** $C_7H_{11}N$ =

```
HC———C·CH3
‖     ‖
CH3·C·NH·C·CH3
```

(S. 177). B. Aus salzsaurem 3-Amino-butanon-(2) und Aceton bei monatelanger Einw. von überschüssiger 20%iger Natronlauge (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 68). Durch Erwärmen von 2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 15). Bei der Destillation von [3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-essigsäure (F., RÖSE, *H.* **91**, 187). Bei der Destillation von 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) im Stickstoff-Strom oder Wasserstoff-Strom (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2762). Durch Behandeln von 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit starker Schwefelsäure, anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1871; vgl. F., B., *B.* **45**, 469). — Kp_{16}: 75,5—76,5° (P., HI.); Kp_{754}: 180—181° (korr.) (K., HE.). — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid, Methanol und Kaliumcarbonat im Rohr auf 140° Pentamethyl-methylen-pyrrolin (S. 52) (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **22** II, 707). Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung oder Kaliummethylat-Lösung auf 210—225° erhält man 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (F., B., *H.* **80**, 10; F., R., *H.* **87**, 45); mit Natriumäthylat-Lösung bei 210—220° entsteht 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (F., B., *B.* **45**, 469). 2.3.5-Trimethyl-pyrrol liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure ein amorphes Kondensationsprodukt, das bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Eisessig 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol gibt (F., R., *H.* **82**, 394; F., B., *H.* **83**, 65). Beim Behandeln von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumbromid mit Äthylbromid erhält man 2.3.5-Trimethyl-3-äthyl-pyrrolenin (S. 50), 1-Äthyl-2.3.5-trimethyl-pyrrol (s. u.) und eine Verbindung $C_{10}H_{17}N$ (s. u.) (HE., W., S., *B.* **48**, 1873; vgl. HE., W., *B.* **47**, 1426; PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 416). Die Umsetzung mit diazotierter Sulfanilsäure führt zu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.5-trimethyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (F., B., *B.* **45**, 470).

Verbindung $C_{10}H_{17}N$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{737}: 184—185° (an einem nicht ganz reinen Präparat bestimmt) (HESS, WISSING, *B.* **47**, 1427; H., W., SUCHIER, *B.* **48**, 1877). Ist mit Wasserdampf flüchtig. Reagiert basisch. — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$ Goldgelbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 140—141°.

1-Äthyl-2.3.5-trimethyl-pyrrol $C_9H_{15}N$ =

```
HC———————C·CH3
‖         ‖
CH3·C·N(C2H5)·C·CH3
```

B. Neben anderen Produkten beim Umsetzen von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumbromid mit Äthylbromid in siedendem Äther (HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1873, 1877). — Öl. Kp_{26}: 114—115°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Verharzt an der Luft. Schwer löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch. — Gibt mit Quecksilberchlorid einen krystallinen Niederschlag.

7. ***Nortropen-(2), Nortropidin*** $C_7H_{11}N$, Formel I.

```
    H2C—CH—CH                H2C—CH———CH
I.   |  |   ‖           II.   |  |      ‖
     |  NH  CH                |  N·CH3  CH
     |  |   |                 |  |      |
    H2C—CH—CH2               H2C—CH———CH2
```

Tropen-(2), Tropidin $C_8H_{13}N$, Formel II *(S. 177)*. Liefert in äther. Lösung bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr Tropan (S. 34) (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **43**, 1182).

5. Stammkerne $C_8H_{13}N$.

1. ***2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin, 1.4-Dihydro-kollidin*** $C_8H_{13}N$ =
HC·CH(CH₃)·CH
CH₃·C——NH——C·CH₃.

1-Amino-2.4.6-trimethyl-1.4-dihydro-pyridin, 1-Amino-1.4-dihydro-kollidin $C_8H_{14}N_2$ = HC·CH(CH₃)·CH / CH₃·C·N(NH₂)·C·CH₃. *B.* Aus 4-Methyl-heptandion-(2.6) und Hydrazinhydrat (BAEYER, PICCARD, *A.* **407**, 345). — Pikrat $C_8H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 101,5—102°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton.

2. ***3-Methyl-4-propyl-pyrrol, β-Methyl-β'-propyl-pyrrol*** $C_8H_{13}N$ = CH₃·C——C·CH₂·C₂H₅ / HC·NH·CH. *B.* Durch Destillation von Methylpropylmaleinsäureimid (Syst. No. 3202) mit Zinkstaub im Kohlendioxyd-Strom (GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, *H.* **81**, 87; vgl. a. *B.* **45**, 455). — Ist mit Wasserdampf flüchtig. Die wäßr. Lösung färbt sich an der Luft allmählich rotbraun. — Die äther. Lösung reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung unter Bildung einer bei 253° und einer bei 225° schmelzenden Verbindung. — Gibt mit Quecksilberchlorid eine Fällung, mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung.

3. ***2-Methyl-5-isopropyl-pyrrol, α-Methyl-α'-isopropyl-pyrrol*** $C_8H_{13}N$ = HC——CH / (CH₃)₂CH·C·NH·C·CH₃ (*S. 179*). Kp_{30}: 89—90° (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **22** II, 704). — Einw. von Methyljodid in Methanol im Rohr bei 140°: P., R. Beim Kochen von 2-Methyl-5-isopropyl-pyrrol-magnesiumjodid mit Methyljodid erhält man Trimethyl-isopropyl-pyrrolenin (S. 52) und andere Produkte (P., TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 416).

1-Ureido-2-methyl-5-isopropyl-pyrrol $C_9H_{15}ON_3$ = HC——CH / (CH₃)₂CH·C·N(NH·CO·NH₂)·C·CH₃ (*S. 179*). F: 197—198° (PRILESHAJEW, Ж. **48**, 617; *C.* **1911** II, 268), 201° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 3083; *R. A. L.* [5] **22** II, 347).

4. ***2.5-Diäthyl-pyrrol, α.α'-Diäthyl-pyrrol*** $C_8H_{13}N$ = HC——CH / C₂H₅·C·NH·C·C₂H₅ (*S. 179*). *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid beim Erhitzen mit Äthyljodid (ODDO, MAMELI, *G.* **44** II, 168, 171) oder mit Äthylbromid (HESS, WISSING, *B.* **47**, 1424) in Äther. Durch Erhitzen von N-Methyl-pyrrol mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210° (H., W., *B.* **47**, 1426). — Kp_{17-18}: 83—85° (H., W.); Kp: 183—186° (O., M.). — Geht beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in Alkohol in Octandion-(3.6)-dioxim über (H., W.).

5. ***2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol, α.β-Dimethyl-β'-äthyl-pyrrol, Hämopyrrol,*** Hämopyrrol b $C_8H_{13}N$ = C₂H₅·C——C·CH₃ / HC·NH·C·CH₃. Zur Konstitution vgl. H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 466, 1979; KNORR, HESS, *B.* **44**, 2761.

B. Aus Hämin (s. 4. Hauptabt.) bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (NENCKI, ZALESKI, *B.* **34**, 1002; KÜSTER, *B.* **35**, 2953; *A.* **346**, 23; WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 198, 202; PILOTY, STOCK, *A.* **392**, 221, 225, 237; P., ST., DORMANN, *A.* **406**, 342, 359; H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **44**, 3313; F., EISMAYER, *B.* **47**, 1823; H. FISCHER, H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig **1934**], S. 51); die nebeneinander entstehenden Basen werden durch fraktionierte Krystallisation ihrer Pikrate aus Äther getrennt (W., A.). Bei der Reduktion von Hämatoporphyrin (s. 4. Hauptabt.) mit Zinn und Zinnchlorür in rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (P., *A.* **366**, 250; **377**, 328; W., A., *A.* **385**, 217; F., B., *B.* **44**, 3314). Aus den bei der Reduktion von Hämatoporphyrin mit Zinkstaub und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Neutralisation des Reaktionsgemisches ausgefällten Zinksalzen beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 320° (P., *A.* **366**, 268; **377**, 334; P., HIRSCH, *B.* **45**, 2597, 2600; vgl. a. P., MERZBACHER, *B.* **42**, 3254). Durch Reduktion von Mesoporphyrin (s. 4. Hauptabt.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig auf dem Wasserbad (F., MEYER-BETZ, *H.* **82**, 101; F., B., RÖSE, *H.* **84**, 280).

Über die Bildung von 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol aus Abbauprodukten des Chlorophylls vgl. NENCKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 1687; MAR., *J. pr.* [2] **65**, 165; *Bio. Z.* **21**, 548; **27**, 255; W., A., *A.* **385**, 223; WILLSTÄTTER, STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll [Berlin 1913], S. 387. Aus β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure durch Erhitzen im Kohlensäure-Strom auf 230° (P., ST., D., *A.* **406**, 370). Durch Erwärmen von 2.3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160° (P., BLÖMER, *B.* **45**, 3751).

Krystalle. F: 16—17° (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 203), ca. 16° (PILOTY, STOCK, *A.* **392**, 237). Kp_{11-12}: 88° (W., A.); $Kp_{12,5}$: 87—88,5° (P., ST.); Kp_{725}: 198° (W., A.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (W., A.). D_4^{20}: 0,915 (W., A.). Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in verd. Salzsäure (W., A.). — Färbt sich an der Luft rot und verharzt (W., A., *A.* **385**, 204). Entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung rasch (W., A.). Liefert bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor bei 235—240° und anschließender Hydrierung in äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolidin (S. 32) (W., A., *A.* **385**, 207). Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinschwarz: W., HATT, *B.* **45**, 1478. Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung das bei 221,5° schmelzende Monoxim des Methyläthylmaleinsäureimids (Syst. No. 3202) und eine in Wasser unlösliche Verbindung (rote Krystalle), die bei 221° verpufft (P., ST., *A.* **392**, 238; vgl. W., A., *A.* **385**, 206; P., *A.* **366**, 254; P., QUITMANN, *B.* **42**, 4699). Geht beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 210—220° in 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol über; mit Natriumäthylat entsteht 2.3-Dimethyl-4.5-diäthyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 468, 470). Kondensiert sich bei kurzem Kochen mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit Glyoxal in alkoh. Salzsäure zu dem Hydrochlorid der Verbindung $\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot C_2H_5\;\; C_2H_5\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\text{——}CH\text{==}\overset{|}{C}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 3484) (H. F., EISMAYER, *B.* **47**, 2021, 2023); die gleiche Verbindung erhält man beim Erhitzen mit Perchloräthan in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 185—200° (P., ST., DORMANN, *B.* **47**, 1126) oder beim Erwärmen mit Chloroform in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (P., ST., D., *B.* **47**, 403); im letzten Fall entsteht außerdem Bis-[4.5-dimethyl-3-äthyl-pyrryl-(2)]-chlormethan. Über die Bildung von Farbstoffen aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol durch Umsetzung mit Perchloräthan oder Oxalsäurediäthylester vgl. P., ST., D., *B.* **47**, 403 Anm., 1127. Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° 2.3-Dimethyl-4-äthyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) (H. FISCHER, KROLLPFEIFFER, *H.* **82**, 271; H. F., Priv.-Mitt.; vgl. ODDO, *G.* **55** [1925], 242). Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf unreines Hämopyrrol: GOLDMANN, MARCHLEWSKI, *H.* **43**, 415; G., HETPER, MAR., *H.* **45**, 177; MAR., RETTINGER, *H.* **54**, 151; *Bio. Z.* **10**, 441; MAR., *H.* **56**, 317; **61**, 276; **77**, 247; LEYKO, MAR., *Bio. Z.* **22**, 464. Die äther. Lösung von 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol gibt beim Schütteln mit diazotierter Sulfanilsäure in salzsaurer Lösung 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (H. F., B., *H.* **76**, 483). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in saurer Lösung eine kirschrote Färbung, die allmählich in blaustichiges Rot übergeht; mit 1.3.5-Trinitro-benzol erhält man eine dunkelrote Lösung, mit Pikrolonsäure eine in gelblichroten Prismen krystallisierende Verbindung (W., A., *A.* **385**, 204). Gibt mit Quecksilberchlorid eine Fällung (W., A., *A.* **385**, 196; vgl. a. NENCKI, ZALESKI, *B.* **34**, 1003).

Pikrat $C_8H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 125° (korr.) (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **76**, 483), 122,5° (PILOTY, STOCK, *A.* **392**, 238), 121° (korr., bei langsamem Erhitzen) (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 204). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther, kaltem Alkohol und kaltem Benzol, leichter in Essigester und Aceton (W., A.). — Verbindung mit 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol $C_8H_{13}N + C_6H_2O_7N_3Cl$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 126° (W., A., *A.* **385**, 205). — Styphninsaures Salz $C_8H_{13}N + C_6H_3O_8N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 136°, zersetzt sich bei 140° (W., A., *A.* **385**, 205). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

6. ***2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, α.β'-Dimethyl-β-äthyl-pyrrol, Kryptopyrrol*** $C_8H_{13}N = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot C_2H_5 \\ H\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Bilirubin oder Bilirubinsäure (s. 4. Hauptabt.) bei längerem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Eisessig (H. FISCHER, RÖSE, *B.* **45**, 3277; *H.* **89**, 267). Bei der Reduktion von Hämin (s. 4. Hauptabt.) mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (F., BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1981; F., EISMAYER, *B.* **47**, 1823; PILOTY, STOCK, *A.* **392**, 239; P., ST., DORMANN, *A.* **406**, 359). Durch Kochen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Hydrazinhydrat und Erhitzen des dabei erhaltenen öligen Hydrazons mit Natriumäthylat-Lösung in einer Stickstoff-Atmosphäre im Rohr auf 150—160° (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2765; **45**, 2631; WILLSTÄTTER, ASAHINA, *B.* **44** 3709). — Kp_{10}: 84° (W., A.); Kp_{12}: 84—85° (P., ST.); Kp_{16}: 96°; Kp_{27}: 107°; Kp_{37}: 118° (K., H.,

B. **44**, 2765); Kp_{710}: 197° (W., A.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K., H.; W., A.). D_4^0: 0,926; D_4^{20}: 0,913 (W., A.). Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert neutral (K., H.). Löslich in verd. Schwefelsäure mit grünstichiggelber Farbe (P., St.). Die gelben Lösungen in verd. Säuren färben sich an der Luft dunkel (K., H.). — Liefert bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 240° und anschließender Hydrierung in Äther in Gegenwart von Platinmohr bei Zimmertemperatur 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolidin (W., A.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol oder beim Kochen seines Pikrats mit Essigester entstehen die entsprechenden Salze des Bis-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrols] (s. u.) (F., *B.* **48**, 403). 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol reagiert mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung unter Bildung des bei 215—216° schmelzenden Monoxims des Methyläthylmaleinsäureimids (Syst. No. 3202) (W., A.; P., St.; F., B., *B.* **45**, 1982; vgl. a. K., H.). Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 210—220° 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (F., B., *B.* **45**, 469); reagiert analog mit Natriumäthylat-Lösung (F., B., *B.* **45**, 470). Kondensiert sich mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure zu einem amorphen Produkt, das bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig in 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol übergeht (F., B., *H.* **83**, 64). Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-phthalidylidenpyrrolenin (Syst. No. 4282) (F., Krollpfeiffer, *H.* **82**, 269; F., Priv.-Mitt.; vgl. Oddo, *G.* **55** [1925], 242). Beim Schütteln der äther. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung erhält man das Hydrochlorid des 5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenins (Syst. No. 3181) (Grabowski, Marchlewski, *B.* **45**, 454). Mit diazotierter Sulfanilsäure bildet sich 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (F., B., *H.* **77**, 200). — Pikrat $C_8H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 138° (korr.) (W., A., *B.* **44**, 3709), 137,5° (P., St., *A.* **392**, 239), 139—140° (F., Röse, *H.* **89**, 267). — Verbindung mit 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol. Prismen. F: 140° (W., A.). — Styphninsaures Salz. Prismen. F: 136° (unkorr.) (W., A.).

Dimeres 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, Bis-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol], Bis-kryptopyrrol (Hämopyrrol e) $C_{16}H_{26}N_2 = (C_8H_{13}N)_2$. *B.* Die Salze erhält man aus Kryptopyrrol beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung oder besser beim Kochen des Pikrats in Essigester (H. Fischer, *B.* **48**, 402, 403; vgl. a. Piloty, Stock, *A.* **392**, 236; P., St., Dormann, *A.* **406**, 348, 359; P., Wilke, *B.* **46**, 1598). — Öl. Depolymerisiert sich oberhalb 200° unter Rückbildung von Kryptopyrrol (H. F.). — Pikrat $C_{16}H_{26}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Zinnoberrote Nadeln (aus Chloroform + absol. Äther). F: 148° (P., St.), 155° (H. F.). Sehr leicht löslich in heißem Chloroform, kaltem Alkohol und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (P., St.).

7. ***3.4-Dimethyl-2-äthyl-pyrrol, β.β'-Dimethyl-α-äthyl-pyrrol*** $C_8H_{13}N$ =

```
CH3·C———C·CH3
    ||      ||
   HC·NH·C·C2H5
```

. *B.* In geringer Menge aus Aminoaceton-hydrochlorid und Diäthylketon bei monatelanger Einw. in 30%iger Kalilauge (Piloty, Hirsch, *A.* **395**, 67). — Kp_{10}: 77—78°. — Pikrat $C_8H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 122,5°.

8. ***2.3-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol, α.β-Dimethyl-α'-äthyl-pyrrol*** $C_8H_{13}N$ =

```
CH3·C———CH
    ||      ||
CH3·C·NH·C·C2H5
```

. *B.* Durch Erwärmen von 2.3-Dimethyl-5-äthyl-4-propionyl-pyrrol mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. Fischer, Bartholomäus, *B.* **45**, 1984). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210—220° 2.3-Dimethyl-4.5-diäthyl-pyrrol. Reagiert mit diazotierter Sulfanilsäure in salzsaurer Lösung unter Bildung von 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181).

9. ***2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol, α.β'-Dimethyl-α'-äthyl-pyrrol*** $C_8H_{13}N$ =

```
CH3·C———CH
    ||      ||
C2H5·C·NH·C·CH3
```

. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3) bei der trocknen Destillation im Stickstoffstrom oder Wasserstoffstrom (Knorr, Hess, *B.* **44**, 2763; **45**, 2626 Anm. 1) oder durch Behandeln von 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit ca. 40%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Hess, Wissing, Suchier, *B.* **48**, 1881) oder mit konz. Schwefelsäure (H. Fischer, Bartholomäus, *H.* **77** 194). Neben 2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyrrol (F., B., *H.* **77**, 196) oder von Methyl-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-ketazin (F., B., *B.* **44**, 3316; *H.* **77**, 192; Knorr, Hess, *B.* **45**, 2634) mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf ca. 210°. Bei der Reduktion von α.α-Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-äthan oder von α.α-Bis-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-äthan mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig auf dem Wasserbad (F., B., *H.* **87**, 263, 265). — Chloroformähnlich riechendes Öl. Kp_{21}:

93—94°; Kp_{759}: 187—188° (korr.) (K., H., *B.* **44**, 2763). — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 210—220° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (F., B., *H.* **80**, 13), mit Natriumäthylat-Lösung unter gleichen Bedingungen 2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol (F., B., *H.* **77**, 195). Kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure unter Bildung von 3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (F., B., *B.* **44**, 3316; *H.* **77**, 194). Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrolmagnesiumbromid mit Äthylbromid in Äther erhält man 2.4-Dimethyl-4.5-diäthyl-pyrrolenin(?) (S. 52) (H., W., S., *B.* **48**, 1870, 1881). — 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag (K., H., *B.* **44**, 2763).

10. ***2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, α.α'-Dimethyl-β-äthyl-pyrrol*** $C_8H_{13}N$ = $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210—220° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 15). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester, zuletzt auf dem Wasserbad (HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1878). — Kp_{42}: 112°; Kp_{83}: 121° (H., W., S.). Färbt sich an der Luft braun (H., W., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Pyridin, sehr schwer in Wasser (H., W., S.). — Kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure unter Bildung von 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (F., B.). 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolmagnesiumjodid liefert mit Methyljodid in Äther 2.3.5-Trimethyl-3-äthyl-pyrrolenin und 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (H., W., S.). — 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine karmoisinrote Färbung, mit Quecksilberchlorid eine Fällung (H., W., S.). Bildet ein gelbrotes amorphes Pikrat (H., W., S.).

11. ***2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol, α.β.α'.β'-Tetramethyl-pyrrol*** $C_8H_{13}N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von β.γ-Diacetyl-butan mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **21** I, 550; *B.* **45**, 1543). Neben Tetramethylpyrazin in geringer Menge beim Aufbewahren von 3-Amino-butanon-(2)-hydrochlorid mit Methyläthylketon in verd. Alkalilauge im verschlossenen Gefäß (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 69). Bei der Kondensation von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (H. FISCHER, RÖSE, *H.* **82**, 394; F., BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 65). Bei der Destillation von β-[2.4.5-Trimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure unter gewöhnlichem Druck (F., R., *H.* **91**, 190). Beim Erhitzen folgender Verbindungen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf Temperaturen zwischen 200° und 235°: 2.3.5-Trimethyl-pyrrol (F., B., *H.* **80**, 10; F., RÖSE, *H.* **87**, 45), β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (Syst. No. 3246) (F., B., *H.* **83**, 67; F., R., *B.* **47**, 796), 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., B., *H.* **80**, 13), 5-Brom-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol (F., B., *H.* **87**, 269), 2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol (PLANCHER, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] **21** I, 599), 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester oder 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 654), Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-methan (F., B., *H.* **83**, 62), Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrryl-(3)]-methan (F., B., *H.* **83**, 58), α.α-Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrryl-(3)]-äthan (F., B., *H.* **83**, 63), 2.3.4-Trimethyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol (Syst. No. 3366) (F., HAHN, *H.* **84**, 255), $1^1.1^1$-Bis-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-toluol (F., R., *H.* **83**, 57) oder Acetonpyrrol (Syst. No. 4028) (F., R., *H.* **82**, 400). In geringer Menge beim Erhitzen von Bilirubinsäure (s. 4. Hauptabt.) mit Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 220° (F., R., *H.* **89**, 265). — Fäkalartig riechende Krystalle (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 110—111° (Co., B.), 111° (PL., Z., *R. A. L.* [5] **21** I, 599), 111—112° (F., B., *H.* **80**, 12), 114° (CIA., S.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (F., B., *H.* **80**, 12) unter teilweiser Zersetzung (CIA., S.). Zersetzt sich beim Aufbewahren am Licht und an der Luft (F., B., *H.* **80**, 12; CIA., S.; Co., B.; PL., Z., *R. A. L.* [5] **21** I, 599). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (CIA., S.). — Reagiert mit Hydroxylamin in siedendem Alkohol unter Bildung von 3.4-Dimethyl-hexandion-(2.5)-dioxim (F., ZIMMERMANN, *H.* **89**, 164). Gibt beim Erhitzen mit Chloroform und wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad 2.3.4.5-Tetramethyl-2(oder 3)-dichlormethyl-pyrrolenin und andere Produkte (PL., Z., *R. A. L.* [5] **22** II, 713). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und wasserfreiem Kaliumcarbonat in wenig Methanol auf 110° 2.2.3.4.5(oder 2.3.3.4.5)-Pentamethyl-pyrrolenin (S. 51) und 1.2.2.3.4-Pentamethyl-5-methylen-Δ^3-pyrrolin oder 1.3.3.4.5-Pentamethyl-2-methylen-Δ^4-pyrrolin (S. 52) (PL., Z., *R. A. L.* **22** II, 708). Setzt sich beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig im Rohr auf 180—190° zu 2.3.4-Trimethyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) um (F., KROLLPFEIFFER, *H.* **82**, 271; F., HAHN, *H.* **84**, 256). Beim Behandeln von 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrolmagnesiumjodid mit Methyl-

jodid auf dem Wasserbad erhält man 2.2.3.4.5(oder 2.3.3.4.5)-Pentamethyl-pyrrolenin (S. 51) (PL., Z., *R. A. L.* [5] **22** II, 711). — Pikrat $C_8H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbbraune Krystalle (aus Benzol), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (F., R., *H.* **82**, 400; CIA., S.), 128° (Zers.) (PL., Z., *R. A. L.* [5] **21** I, 600), 125—126° (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 69). Unlöslich in Petroläther (CIA., S.). — Styphninsaures Salz. Rotbraune Nadeln. F: 159° (CIA., S.).

12. ***Granatenin*** $C_8H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} H_2C & -CH- & CH \\ H_2C & NH & CH \\ H_2C & -CH- & CH_2 \end{matrix}$$

N-Methyl-granatenin $C_9H_{15}N = C_8H_{12}N\cdot CH_3$ *(S. 180)*. *B.* Aus N-Methyl-pseudogranatolin (Syst. No. 3109) durch Erhitzen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure auf 180° (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3431). — D_4^{20}: 0,961. — Entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung. — $2C_9H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 221° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Krystalle. Zersetzt sich bei 286°. Schwer löslich.

N-Methyl-granatenin-hydroxymethylat $C_{10}H_{19}ON = C_8H_{12}N(CH_3)_2\cdot OH$ *(S. 180)*. Die freie Base liefert bei der Destillation unter 10 mm Druck 5-Dimethylamino-cyclooctadien-(1.3?) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 130) (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3432); bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht dagegen 1-Dimethylamino-cyclooctadien-(1.3?) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 130) (WI., WA.). — Jodid $C_{10}H_{18}N\cdot I$. 1 Tl. löst sich in ca. 3 Tln. siedendem Wasser, in 20—25 Tln. Wasser von 20°; schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform.

6. Stammkerne $C_9H_{15}N$.

1. ***2.4-Dimethyl-5-propyl-pyrrol*** $C_9H_{15}N = \begin{matrix} CH_3\cdot C & — & CH \\ C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot NH & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-5-propyl-pyrrol-carbonsäure-(3) im Stickstoff- oder Wasserstoff-Strom (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2764; **45**, 2626 Anm. 1). — Kp_{760}: 206—207°.

2. ***2.5-Dimethyl-3-isopropyl-pyrrol*** $C_9H_{15}N = \begin{matrix} HC & — & C\cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot C\cdot NH & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-magnesiumjodid und Isopropyljodid bei 18-stündigem Kochen, neben anderen Verbindungen (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 413). — Fest. Kp: 216—217°.

3. ***3-Methyl-2.5-diäthyl-pyrrol*** $C_9H_{15}N = \begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH & \cdot & C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methyl-2.5-diäthyl-4-propionyl-pyrrol mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. FISCHER, EISMAYER, *B.* **47**, 1827). — Kp_{15}: 94—95°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumäthylat-Lösung auf 210° unter Druck 3-Methyl-2.4.5-triäthyl-pyrrol. Gibt mit 4-Diazobenzol-sulfonsäure-(1) 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3-methyl-2.5-diäthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181). — Pikrat $C_9H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 90—91°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4. ***2.3.5-Trimethyl-3-äthyl-pyrrolenin*** $C_9H_{15}N = \begin{matrix} HC & — & C(CH_3)\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot N & : & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Neben anderen Verbindungen aus 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumjodid und Äthyljodid (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 416), aus 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumbromid und Äthylbromid (HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1872) oder aus 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-magnesiumjodid und Methyljodid (H., W., S., *B.* **48**, 1879) in siedendem Äther. — Öl von charakteristischem pyridin- und mentholartigem Geruch. Kp_{735}: 155—156° (korr.); Kp_{22}: 53—54° (H., W., S.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in 24 Tln. Wasser von 25°, schwerer löslich in heißem Wasser (H., W., S.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung Oxalsäure (H., W., S.). — $C_9H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Undeutlich krystallinisch. F: 65—66° (H., W., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — $2C_9H_{15}N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 120—122° (H., W., S.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_9H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 195° (Zers.) (H., W., S.). Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Methanol). F: 199—200° (P., T.); zersetzt sich bei 188—190° (H., W., S.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Methanol, schwerer in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin (H., W., S.).

5. ***2.3.4-Trimethyl-5-äthyl-pyrrol*** $C_9H_{15}N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad\quad \| \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3.4-Trimethyl-pyrrol mit Natriumäthylat auf 230° im Rohr (H. FISCHER, HAHN, *H.* **84**, 259). — Öl. — Pikrat $C_9H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 102° bis 104°.

6. ***2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol, Phyllopyrrol,*** Hämopyrrol d[1]) $C_9H_{15}N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad\quad \| \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 2.3.5-Trimethyl-pyrrol oder von Natriummethylat-Lösung auf 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol oder 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol im Rohr bei 210—220° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 468, 469). Aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol durch Einw. von Formaldehyd und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Reduktion des Kondensationsprodukts mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (F., BA., *H.* **83**, 64). Neben 2.3.5-Trimethyl-3-äthyl-pyrrolenin durch Einw. von Methyljodid auf 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-magnesiumjodid in siedendem Äther (HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1879, 1881). Durch Erhitzen von 2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol mit Natriumäthylat-Lösung auf 210—225° im mit Stickstoff gefüllten Rohr (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **21** I, 492). Aus dem Azin des 2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrols durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 200—225° (C., *R. A. L.* [5] **21** I, 493; vgl. F., BA., *H.* **77**, 198). Durch Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 215—230° (C., BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 656). Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von Hämin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 198, 212; F., BA., *B.* **45**, 467; F., EISMAYER, *B.* **47**, 1824; PILOTY, STOCK, *A.* **392**, 240; P., ST., DORMANN, *A.* **406**, 360, 362, 363; vgl. P., QUITMANN, *B.* **42**, 4693), beim Erhitzen von Hämin mit Kaliummethylat-Lösung auf 220—250° unter Druck (F., RÖSE, *H.* **87**, 42; *B.* **47**, 796), beim Erhitzen von Porphyrinogen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 230° (F., BA., *B.* **46**, 514; F., BA., R., *H.* **84**, 276), bei der Reduktion von Mesoporphyrin mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (F., BA., R., *H.* **84**, 280) und bei der Reduktion von Hämatoporphyrin mit Zinn und Salzsäure (W., A., *A.* **385**, 217). Neben β-[2.4.5-Trimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure beim Erhitzen von Bilirubin mit Kaliummethylat-Lösung auf 210—220° unter Druck (F., R., *H.* **89**, 269). Über Bildung von Phyllopyrrol aus Abbauprodukten des Chlorophylls s. W., A., *A.* **385**, 221.

Platten (durch Sublimation unter vermindertem Druck), Blätter (aus Petroläther). F: 69° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 468; PILOTY, STOCK, DORMANN, *A.* **406**, 362), 66—67° (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 213; COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 656). Kp_{725}: 213°; Kp_{12}: 92—93° (W., A.); Kp_{17}: 100° (HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1881). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Petroläther, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Schwefelsäure mit gelber Farbe (P., ST., D.). Gibt mit Kalium unter Wasserstoff-Entwicklung ein krystallinisches Kaliumsalz (W., A.). — Färbt sich an der Luft zunächst rot und geht dann in ein braunes Öl, später in ein Harz über (W., A.). Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Schwefelsäure Methyläthylmaleinsäure-imid (F., RÖSE, *H.* **82**, 404). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor auf 250° und nachfolgenden Behandeln mit Wasserstoff und Platinschwarz 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrolidin (W., A., *A.* **385**, 215). Beim Kochen des Pikrats mit Essigester erhält man das Pikrat des dimeren 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrols (s. u.) (F., *B.* **48**, 404).

Pikrat $C_9H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Äther oder Essigester). F: 105—106° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 65), 104—105° (PILOTY, STOCK, DORMANN, *A.* **406**, 362), 101—103° (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **21** I, 492). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Äther (P., ST., D.).

Dimeres 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol, Bis-[2.3.5-trimethyl-4-äthyl-pyrrol] $C_{18}H_{30}N_2$. *B.* Das Pikrat entsteht aus dem Pikrat des 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrols beim Kochen mit Essigester; man erhält die freie Base durch Behandeln des Pikrats mit Natronlauge (H. FISCHER, *B.* **48**, 404). — Öl. Geht bei der Destillation im Vakuum bei ca. 150° wieder in das monomere 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol über. — Pikrat $C_{18}H_{30}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol oder aus Chloroform + Petroläther). F: 148° (korr.).

7. ***2.2.3.4.5 (oder 2.3.3.4.5)-Pentamethyl-pyrrolenin*** $C_9H_{15}N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{===} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C:N\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{——} C(CH_3)_2 \\ \| \\ CH_3\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 180).* *B.* Neben Pentamethyl-methylen-

[1]) Hämopyrrol g von PILOTY, STOCK, DORMANN (*A.* **406**, 363) ist ebenfalls mit Phyllopyrrol zu identifizieren (vgl. H. FISCHER, *B.* **48**, 402).

pyrrolin (s. u.) durch Erhitzen von 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Methanol im Rohr auf 110° (PLANCHER, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 708). Durch Einw. von Methyljodid auf 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol-magnesiumjodid (P., Z., *R. A. L.* [5] **22** II, 711). — Flüssigkeit von erfrischendem menthol- und campherartigem Geruch. Kp: 160—162°; Kp_{75}: 88—90°. — Pikrat $C_9H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelb. F: 168—169°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2.3.4.5-Tetramethyl-2 (oder 3)-dichlormethyl-pyrrolenin $C_9H_{13}NCl_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \!=\!=\! C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{:}N\cdot C(CH_3)\cdot CHCl_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \!-\!-\! C(CH_3)\cdot CHCl_2 \\ CH_3\cdot C\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol und Chloroform in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PLANCHER, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 713). — Krystalle (aus Petroläther). F: 86—87°. Riecht mentholartig. — Liefert mit salpetriger Säure eine in gelblichen Schuppen krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 155°. Liefert beim Erhitzen im Rohr mit verd. Alkohol 5-Chlor-2.3.4.6-tetramethyl-pyridin, mit Natriumäthylat-Lösung 5-Äthoxy-2.3.4.6-tetramethyl-pyridin. — Pikrat. Orangegelb. F: ca. 189°. Unlöslich in Alkohol.

8. ***2.2.3.4-Tetramethyl-5-methylen-Δ^3-pyrrolin*** oder ***3.3.4.5-Tetramethyl-2-methylen-Δ^4-pyrrolin*** $C_9H_{15}N$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \!=\!=\! C\cdot CH_3 \\ CH_2{:}C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \!-\!-\! C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C{:}CH_2 \end{array}$.

1.2.2.3.4-Pentamethyl-5-methylen-Δ^3-pyrrolin oder **1.3.3.4.5-Pentamethyl-2-methylen-Δ^4-pyrrolin** $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_4C_4({:}CH_2)N\cdot CH_3$ *(S. 180)*. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Methanol im Rohr auf 140° (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **22** II, 707). Neben 2.2.3.4.5(oder 2.3.3.4.5)-Pentamethyl-pyrrolenin (S. 51) beim Erhitzen von 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Methanol im Rohr auf 110° (P., ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 708). — Riecht süßlich, schwach geraniumartig. — Hydrochlorid. Sehr zerfließlich. F: ca. 125°; zersetzt sich bei 200° (P., Z.). — $C_{10}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Schuppen (aus verd. Salzsäure). F: 101—102°; zersetzt sich bei 220° (P., Z.). — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (P., Z.).

7. Stammkerne $C_{10}H_{17}N$.

1. ***2.5-Dipropyl-pyrrol*** $C_{10}H_{17}N$ = $\begin{array}{c} HC \!-\!-\! CH \\ C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Propyljodid auf Pyrrolmagnesiumjodid (ODDO, MAMELI, *G.* **44** II, 174). — Kp_{15}: 123—126°.

2. ***2.3.5(?)-Triäthyl-pyrrol*** $C_{10}H_{17}N$ = $\begin{array}{c} HC \!-\!-\! C\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5 \end{array}$ (?) *(vgl. S. 181)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Äthyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid (ODDO, MAMELI, *G.* **44** II, 172). — Gelbliches Öl. Kp: 200—205°. — Reagiert mit Kalium und mit Äthylmagnesiumbromid.

3. ***2.3.5-Trimethyl-4-propyl-pyrrol*** $C_{10}H_{17}N$ = $\begin{array}{c} C_2H_5\cdot CH_2\cdot C \!-\!-\! C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol mit Natriumpropylat-Lösung auf 210—220° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 13). — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 90—91°.

4. ***2.x.x-Trimethyl-5-isopropyl-pyrrolenin*** $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_3C_4HN\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 2-Methyl-5-isopropyl-pyrrol-magnesiumjodid, neben anderen Produkten (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 416). — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 121—122°.

5. ***2.4-Dimethyl-4.5-diäthyl-pyrrolenin (?)*** $C_{10}H_{17}N$ = $\begin{array}{l} (C_2H_5)(CH_3)C \!-\!-\! CH \\ \quad C_2H_5\cdot C{:}N\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ (?). *B.* Bei der Einw. von Äthylbromid auf 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol-magnesiumbromid in Äther (HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1881). — Kp_{26}: 70—73°; Kp_{726}: 173°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer in kaltem Wasser (0,1 g in

10 cm³ Wasser von 22°), noch schwerer in heißem Wasser. — $C_{10}H_{17}N + HCl + AuCl_3 + \frac{1}{2}C_2H_6O$. Prismen (aus Alkohol). F: 215° (Zers.). — $C_{10}H_{17}N + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 115°. — $2C_{10}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver. F: 169° (Zers.). — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Verfärbt sich bei 160°, schmilzt bei 190°.

6. ***2.3-Dimethyl-4.5-diäthyl-pyrrol*** $C_{10}H_{17}N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 470) und aus 2.3-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., B., *B.* **45**, 1984) beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 210—220°. — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 106—107° (F., B., *B.* **45**, 1985).

7. ***2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol*** $C_{10}H_{17}N = \begin{matrix} CH_3\cdot C & = & C\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 470) und aus 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., BA., *H.* **77**, 195) beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210—220°. Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Natriumäthylat-Lösung auf 150—170° (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** II, 454). Aus dem Azin des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 200—220°, neben 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., BA., *H.* **77**, 192). Beim Erhitzen von 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung auf 220° (C., BE., *R. A. L.* [5] **21** II, 451). — Fast farbloses Öl von thymolähnlichem Geruch. Kp_{22}: 112—114° (C., BE.). — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 89—90° (F., BA., *H.* **77**, 193), 92° (C., BE.).

8. ***2.5-Dimethyl-3.4-diäthyl-pyrrol*** $C_{10}H_{17}N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot C & = & C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 220—230° (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** II, 521). — Campherartig riechendes Öl. — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 102° bis 103°.

9. ***3.4-Dimethyl-2.5-diäthyl-pyrrol (?)*** $C_{10}H_{17}N = \begin{matrix} CH_3\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Diäthylketazin mit Zinkchlorid auf 220—230° im Wasserstoff-Strom (PILOTY, *B.* **43**, 497; vgl. WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 195). — Gelbliches Öl. Kp_{55}: 133—135°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser; ziemlich schwer löslich in Mineralsäuren (P.). — Färbt sich an der Luft erst braun, dann grün (P.). Gibt mit Kalium in siedendem Toluol eine Kaliumverbindung (P.). Gibt kein Pikrat (P.).

1-Acetyl-3.4-dimethyl-2.5-diäthyl-pyrrol (?) $C_{12}H_{19}ON = CH_3\cdot CO\cdot NC_4(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ (?). *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Dimethyl-2.5-diäthyl-pyrrol (?) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PILOTY, *B.* **43**, 498). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{38}: 180—184°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

8. Stammkerne $C_{11}H_{19}N$.

1. ***3-Methyl-2.4.5-triäthyl-pyrrol*** $C_{11}H_{19}N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von (rohem) 3-Methyl-4-äthyl-pyrrol oder von 3-Methyl-2.5-diäthyl-pyrrol mit Kaliumäthylat-Lösung auf 210° unter Druck (H. FISCHER, EISMAYER, *B.* **47**, 1825, 1827). — Kp_{15}: 104—110°. — Pikrat $C_{11}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 103°.

2. ***2.3.4.5-Tetramethyl-2 (oder 3)-isopropyl-pyrrolenin*** $C_{11}H_{19}N = \begin{matrix} CH_3\cdot C = C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{:}N\cdot C(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C — C(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot C\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Isopropyljodid auf 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol-magnesiumjodid in Äther (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 414). — Riecht mentholartig. — Pikrat $C_{11}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 152—153°.

9. 2.5-Dimethyl-2.3 (oder 3.3)-diisopropyl-pyrrolenin $C_{12}H_{21}N$ = $\begin{matrix} HC = C\cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot C{:}N\cdot C(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC — C[CH(CH_3)_2]_2 \\ CH_3\cdot C\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

a) **Dimethyl-diisopropyl-pyrrolenin, dessen Pikrat bei 173—174° schmilzt.** *B.* Neben einem Isomeren (S. 54) und 2.5-Dimethyl-3-isopropyl-pyrrol bei der Einw. von Isopropyljodid auf 2.5-Dimethyl-pyrrol-magnesiumjodid (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 414). — Riecht erfrischend, schwach nicotinartig. — Pikrat $C_{12}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 173—174°.

b) Dimethyl-diisopropyl-pyrrolenin, dessen Pikrat bei 107° schmilzt. *B.* s. S. 53. — Riecht campherartig. — Pikrat $C_{12}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107° (PL., T., *R. A. L.* [5] **23** II, 414).

10. 2.3.5(?)-Tripropyl-pyrrol $C_{13}H_{23}N$ = HC═C·CH_2·C_2H_5 / C_2H_5·CH_2·C·NH·C·CH_2·C_2H_5 (?). *B.* Neben 2-Propyl-pyrrol und 2.5-Dipropyl-pyrrol bei der Einw. von Propyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid (ODDO, MAMELI, *G.* **44** II, 174). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 150° bis 160°.

D. Stammkerne $C_nH_{2n-5}N$.

1. Pyridin C_5H_5N = (Pyridinring, N) *(S. 181).*

Vorkommen und Bildung.

Pyridin findet sich im Kaffeeöl, dem Wasserdampf-Destillat frisch gerösteten Kaffees (BERTRAND, WEISWEILLER, *C. r.* **157**, 212; *Bl.* [4] **15**, 94; *C.* **1914** I, 789). — Pyridin entsteht beim Durchleiten eines mit Wasserstoff verdünnten Gemisches von Acetylen und Ammoniak durch Röhren aus MARQUARDTscher Masse bei 650° (R. MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 434); auf analoge Weise aus Acetylen und Cyanwasserstoff bei 800—950° (MEY., TANZEN, *B.* **46**, 3195). Beim Kochen von Glutaraldehyd-dioxim mit Mineralsäuren (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **46**, 110). In sehr geringer Menge bei der Hydrolyse von Casein mit Salzsäure (D: 1,19) in Gegenwart von Methylal auf dem Wasserbad und nachfolgenden Destillation über gebranntem Kalk (PICTET, CHOU, *B.* **49**, 377; *C. r.* **162**, 128). — Zur Gewinnung von Pyridin aus Steinkohlenteer vgl. a. HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* **39**, 1939. Spuren von Wasser werden aus Pyridin durch längeres Aufbewahren über Ätzkali und Destillation unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit (vgl. z. B. WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **55**, 321; LOCKEMANN, *B.* **43**, 2224) oder durch tagelange Elektrolyse (v. HEVESY, *Z. El. Ch.* **16**, 673) entfernt.

Physikalische Eigenschaften.

E: —42° (WAGNER, ZERNER, *M.* **31**, 835; TIMMERMANS, *C.* **1911** II, 1015; JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 156). Kp_{760}: 115,5° (TI., *C.* **1910** II, 442; **1911** II, 1015); Kp_{737}: 115,4° (MATHEWS, KRAUSE, BOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 403); Kp_{738}: 114,3° (WILCOX, *J. phys. Chem.* **14**, 584). — D_4^0: 1,0030 (TI., *C.* **1910** II, 442; **1912** II, 472); D_4^{20}: 0,9819 (BRAMLEY, *Soc.* **109**, 40); D_4^{25}: 0,9773 (SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, Ж. **47**, 851); D_4^{110}: 0,8897 (BASKOW, Ж. **50**, 616). D_4^t zwischen —79° (unterkühlt; 1,078) und 92,5° (0,904): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 156; zwischen 0° (1,0014) und 100° (0,9050): FAUST, *Ph. Ch.* **79**, 104; zwischen 0° (1,0013) und 110° (0,8900): BR., *Soc.* **109**, 436; zwischen 9° und 75°: SCHWERS, *J. Chim. phys.* **9**, 52. — Viscosität (in g/cmsec) bei 25°: 0,00878 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1013), 0,00889 (SSACHANOW, *Ph. Ch.* **83**, 133), 0,00891 (SS., PRSCHEBOROWSKI, Ж. **47**, 851); bei 110°: 0,00367 (BASKOW, Ж. **50**, 616). Viscosität zwischen 0° (0,0133) und 100° (0,0040 g/cmsec): FAUST, *Ph. Ch.* **79**, 103; zwischen 0° (0,0132) und 110° (0,00385 g/cmsec): BR., *Soc.* **109**, 438. Oberflächenspannung zwischen —79° (48,9 dyn/cm) und 92,5° (27,5 dyn/cm): JAEGER; bei 13°, 49° und 80°: WORLEY, *Soc.* **105**, 278. Zur Oberflächenspannung vgl. a. MORGAN, SCHWARTZ, *Am. Soc.* **33**, 1043. — Spezifische Wärme bei 21°: 0,391 cal/g (MATHEWS, KRAUSE, BOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 409); zwischen 0° und 20°: 0,395 cal/g, zwischen 0° und 100°: 0,411 cal/g (BR., *Soc.* **109**, 507). Kryoskopische Konstante: 4,97 (für 1 kg Lösungsmittel) (BECKMANN, WAENTIG, *Z. anorg. Ch.* **67**, 32). Ebullioskopische Konstante: 2,69 (für 1 kg Lösungsmittel) (VAN SCHERPENBERG, *R.* **35**, 356). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Pyridin-Dampf bei verschiedenen Drucken und Temperaturen: PURVIS, *Soc.* **97**, 694; HERRMANN, *C.* **1919** III, 758; von Pyridin in Wasser: HANTZSCH, *B.* **44**, 1821; BALY, RICE, *Soc.* **103**, 97; BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1128; *C.* **1916** II, 120; in Alkohol: HA.; BALY, T.; in Chloroform: HA.; HERRM.; in Säuren: BALY, T. Absorption von Röntgenstrahlen: AURÉN, *C.* **1917** II, 519. — Dielektr.-Konst. (λ = 60 cm) bei 18,5°: 12,4 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 129; *C.* **1911** I, 955). Dielektr.-Konst. ($\lambda = \infty$) bei 50°: 11,4, bei 80°: 10,6, bei 114°: 9,5 (CAUWOOD, TURNER, *Soc.* **107**, 281). Über elektrische Leitfähigkeit vgl. z. B. v. HEVESY, *Z. El. Ch.* **16**, 672; PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 28. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70; vgl. a. LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 19. — Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 23; **9**, 84; *A. ch.* [8] **19**, 59; QUARTAROLI, *G.* **46** I, 375. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **19**, 175; **28**, 220. Elektroosmose: COEHN, RAYDT, *Ann. Phys.* [4] **30**, 789.

Pyridin in Mischung und als Lösungsmittel.

Adsorption von Pyridin aus wäßr. Lösung an Kohle, Wolle und an Gemischen beider: LACHS, *Ph. Ch.* **91**, 161.

Wasserfreies Pyridin löst bei 22° und 750 mm etwa 0,04 Tle. Schwefelwasserstoff (SCHNEIDER, *B.* **49**, 1639). Lösungsvermögen von Pyridin für Bariumjodid bei 25°: v. HEVESY, *Z. El. Ch.* **16**, 672; für Kaliumrhodanid: WAGNER, ZERNER, *M.* **31**, 839; für Kupfersalze organischer Säuren: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 101; für Zirkonchlorid bei 19°: CHAUVENET, *C. r.* **158**, 128; für verschiedene anorganische und organische Substanzen: NELSON, *Am. Soc.* **35**, 660. Lösungsvermögen von Pyridin-Wasser-Gemischen für Kaliumsulfat bei 25°: FOX, GAUGE, *Soc.* **97**, 381; von Pyridin und Pyridin-Wasser-Gemischen für Helianthin: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1378; von Pyridin und 50%igem wäßr. Pyridin für verschiedene organische Substanzen: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400. Verteilung von Pyridin zwischen Benzol und Wasser: v. GEORGIEVICS, *M.* **36**, 403; *Ph. Ch.* **90**, 57; zwischen Benzol und 9,6n-Schwefelsäure in Abwesenheit und in Gegenwart von Phenol: HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* **39**, 1942; SK., BINMORE, *Am. Soc.* **40**, 1441. — Kryoskopisches Verhalten von Pyridin in Wasser: KORNFELD, *M.* **36**, 865. Zum kryoskopischen Verhalten in konz. Schwefelsäure vgl. ODDO, SCANDOLA, *G.* **40** II, 201. Kryoskopisches Verhalten von Pyridin und Pyridin-Wasser-Gemischen in Äthylenbromid, Formamid, Urethan und Anilin: K., *M.* **36**, 872; von Resorcin in Pyridin-Benzol-Gemischen: MUCHIN, *Z. El. Ch.* **18**, 760. Thermische Analyse der binären Systeme mit Cuprichlorid, Cupriacetat, Mercurihalogeniden, Mercuricyanid, Aluminiumbromid, Bleihalogeniden und Kobaltchlorid s. bei den additionellen Verbindungen, S. 59ff. Thermische Analyse des Systems mit Methyljodid: WROCZYNSKI, GUYE, *J. Chim. phys.* **8**, 207. Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzol (Eutektikum bei ca. —57° und ca. 73 Mol-% Pyridin): HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* **39**, 1948; mit Naphthalin (Eutektikum bei ca. —41° und ca. 95 Mol-% Pyridin): H., SK., *Am. Soc.* **39**, 1957. Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol, 2-Chlor-phenol, o-Kresol, p-Kresol, Benzoesäure s. bei den additionellen Verbindungen, S. 67, 68. Thermische Analyse des Systems mit Kaliumrhodanid: WAGNER, ZERNER, *M.* **31**, 839; mit p-Nitroso-dimethylanilin s. bei den additionellen Verbindungen, S. 69. — Zur Erniedrigung des Siedepunkts von Pyridin durch Wasser vgl. WILCOX, *J. phys. Chem.* **14**, 585. Ebullioskopisches Verhalten von Diäthylamin-hydrochlorid und Triäthylamin-hydrochlorid in Pyridin: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1768. — Dichte wäßr. Lösungen zwischen 11° und 74°: SCHWERS, *J. Chim. phys.* **8**, 694; **9**, 52. Dichte einiger binärer Gemische von Pyridin mit Jod und Naphthalin bei 18°: DAWSON, *Soc.* **107**, 1046. Dichte und Viscosität von Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und in Pyridin + Anilin bei 25°: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, Ж. **47**, 853; *C.* **1916** I, 1006; in einem Gemisch von Pyridin und Acetonitril: Ss., RABINOWITSCH, Ж. **47**, 862; *C.* **1916** I, 1006. Dichte und Viscosität von binären Gemischen von Pyridin mit Phenol zwischen 10° und 110°: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 40; mit 2-Chlor-phenol, o-Kresol, m-Kresol und p-Kresol zwischen 0° und 110°: BR., *Soc.* **109**, 436; mit 2-Nitro-phenol zwischen 30° und 80°: BR., *Soc.* **109**, 459; mit Essigsäure bei 25°: Ss., *Ph. Ch.* **83**, 133; mit Wasser, Essigsäure und Äthylacetat zwischen 0° und 70° bezw. 55°: MATHEWS, COOKE, *J. phys. Chem.* **18**, 567; mit Benzoesäure zwischen 110° und 140°: BASKOW, Ж. **50**, 616; *C.* **1923** III, 1026; mit Wasser, Essigsäure und Anilin bei verschiedenen Temperaturen: FAUST, *Ph. Ch.* **79**, 99. Dichte und Viscosität eines äquimolekularen Gemisches mit Allylsenföl bei 25°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **44**, 1975; *C.* **1913** I, 767. — Geschwindigkeit der Diffusion von Pyridin in Methanol: SVEDBERG, ANDREEN-SVEDBERG, *Ph. Ch.* **76**, 153; THOVERT, *C. r.* **150**, 270; in Wasser und Methanol: TH., *Ann. Physique* [9] **2**, 419; in Alkohol: ÖHOLM, *C.* **1913** I, 1650. Osmotischer Druck der Pyridin-Lösungen (an Kautschukmembranen) von Lithiumchlorid, Silbernitrat und Rohrzucker: WILCOX, *J. phys. Chem.* **14**, 590; KOENIG, *J. phys. Chem.* **22**, 475; von verschiedenen anorganischen und organischen Substanzen: NELSON, *Am. Soc.* **35**, 663. Oberflächenspannung einiger Gemische mit Essigsäure zwischen 12° und 76°: WORLEY, *Soc.* **105**, 277. — Wärmetönung beim Lösen von Silbernitrat, Silberrhodanid, Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid und deren Additionsverbindungen mit Pyridin in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösungen: MATHEWS, KRAUSE, BOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 409. Wärmetönung beim Mischen von Pyridin mit 2-Chlor-phenol, o-Kresol und m-Kresol und spezifische Wärme der entstandenen Gemische: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 506, 512.

Brechungsindices wäßr. Lösungen: SCHWERS, *J. Chim. phys.* **8**, 694; methylalkoholischer Lösungen: SVEDBERG, ANDREEN-SVEDBERG, *Ph. Ch.* **76**, 152. — Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Ammoniumjodid, Zinkjodid, Quecksilberjodid und Pyridin-hydrobromid in Pyridin bei 25°: SSACHANOW, *Ph. Ch.* **83**, 149; von Alkalihalogeniden und -rhodaniden in Pyridin bei 18°: OTTIKER, zit. bei KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1387; PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 30; von Ammoniumrhodanid, Kupfer-, Cadmium-, Quecksilber- und Kobaltsalzen in Pyridin: P., *J. phys. Chem.* **19**, 35. Elektrische Leitfähigkeit von Silbernitrat in Pyridin bei 0°, 25° und 50°: P., *J. phys. Chem.* **19**, 29; bei 25°: GIBBONS, GETMAN, *Am. Soc.* **36**, 1639; von

Silbernitrat in Pyridin und in Pyridin + Anilin bei 25°: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, Ж. **47**, 853; *C.* **1916** I, 1006; in einem Gemisch von Pyridin und Acetonitril bei 25°: Ss., RABINOWITSCH, Ж. **47**, 862; *C.* **1916** I, 1006. Elektrische Leitfähigkeit von Silbersalzen, Kupferacetat und Bleinitrat in Pyridin bei 25°: MATHEWS, JOHNSON, *J. phys. Chem.* **21**, 297; von Natriumbromid, Kupferacetat, Nickel- und Kobaltnitrat in wäßr. Pyridin-Lösungen bei 25°: ROSSI, *G.* **43** II, 657; von Molybdänpentachlorid in Pyridin bei 18°: LLOYD, *J. phys. Chem.* **17**, 594; von Wolframhexachlorid in Pyridin bei 18°: A. FISCHER, *Z. anorg. Ch.* **81**, 182. Elektrische Leitfähigkeit von Triphenylmethylbromid in Pyridin bei 25°: HANTZSCH, K. H. MEYER, *B.* **43**, 337; von Gemischen von Pyridin mit Essigsäure bei 25°: Ss., *Ph. Ch.* **83**, 134; **87**, 446; mit Essigsäure und Propionsäure bei 25° und 99°: Ss., Ж. **43**, 527, 540; *C.* **1911** II, 418; mit Benzoesäure zwischen 0° und 250°: BASKOW, Ж. **46**, 1703; *C.* **1915** II, 149; von Pyridin-Kaliumformiat- und Pyridin-Anilin-Gemischen in Essigsäure bei 25°: Ss., *Ph. Ch.* **87**, 446. Zur elektrischen Leitfähigkeit von Pyridin-Wasser- und Pyridin-Phenol-Gemischen vgl. KORNFELD, *M.* **36**, 941. Überführungszahlen von Silbernitrat in Pyridin: GIBBONS, GETMAN, *Am. Soc.* **36**, 1643; in Pyridin-Anilin-Gemischen: Ss., GRINBAUM, Ж. **47**, 1781; *C.* **1916** II, 305. Potential von Silber-Elektroden in Pyridin: GI., GE., *Am. Soc.* **36**, 1646; Ss., GR., Ж. **48**, 1800; *C.* **1923** I, 1473; MORTIMER, PEARCE, *J. phys. Chem.* **21**, 284. Zerstäubungselektrizität von wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 242. — Wärmetönung bei der Neutralisation von Pyridin mit Essigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln: MATHEWS, *Am. Soc.* **33**, 1300.

Einfluß von Pyridin auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers in verd. Salzsäure: WATERMAN, *C.* **1918** I, 706. Umsetzungen zwischen Metallen und Kupfersalzen in Pyridin: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 108. Pyridin hemmt die photochemische Oxydation von Natriumsulfit-Lösungen (MATHEWS, WEEKS, *Am. Soc.* **39**, 639, 644). Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion von Trichloressigsäure mit Trimethyläthylen in Benzol bei 25° und 50°: TIMOFEJEW, KRAWZOW, Ж. **48**, 989; *C.* **1923** III, 831. Katalytische Wirkung auf die Kohlendioxyd-Abspaltung aus d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und Acetophenon: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 287.

Chemisches Verhalten.

Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung Piperidin (SKITA, MEYER, *B.* **45**, 3592). Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur entsteht Piperidin; bei längerer Reduktion bei 50° erhält man hauptsächlich n-Pentan und Ammoniak (SK., BRUNNER, *B.* **49**, 1598, 1600). Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Blei-Kathode erhält man neben viel Piperidin α.α-Dipiperidyl, γ.γ-Dipiperidyl und andere Produkte (EMMERT, *B.* **46**, 1718). Piperidin entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Thallium-Kathode (ZERBES, *Z. El. Ch.* **18**, 624). Bei der Reduktion mit Calcium und Alkohol entstehen reichliche Mengen Ammoniak (MARSCHALK, NICOLAJEWSKY, *B.* **43**, 1701). Einw. von Chlor auf Pyridin in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff: REITZENSTEIN, BREUNING, *J. pr.* [2] **83**, 120. Das bei der Einw. von Chlor auf Pyridin in Gegenwart von Zinkchlorid oder Seesand erhaltene Reaktionsprodukt gibt mit aromatischen Aminen rote Farbstoffe (R., BR., *J. pr.* [2] **83**, 125; D. R. P. 230597; *C.* **1911** I, 524; *Frdl.* **10**, 284). Pyridin gibt mit Jod in Salzsäure + Salpetersäure die Additionsverbindung C_5H_5N + HCl + ClI (S. 58) (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 969). Einw. von anorganischen und organischen Halogenverbindungen: R., BR., *J. pr.* [2] **83**, 118; KÖNIG, BAYER, *J. pr.* [2] **83**, 325. Gibt man zu einem Gemisch von Pyridin und 100%iger Schwefelsäure bei 290—300° tropfenweise eine Lösung von Kaliumnitrat in Salpetersäure (D: 1,5) und etwas metallisches Eisen, so erhält man 3-Nitro-pyridin (FRIEDL, *B.* **45**, 428; *M.* **34**, 760; vgl. a. KIRPAL, REITER, *B.* **58**, 699). 3-Nitro-pyridin entsteht in sehr geringer Menge auch beim Einleiten von Salpetersäure-Dampf oder von Stickoxyden in siedendes Pyridin-nitrat oder -sulfat (FR., *M.* **34**, 766). Pyridin gibt mit ca. 1 Mol Natriumamid in Toluol bei ca. 120° 2-Amino-pyridin und wenig 4-Amino-pyridin, mit 2 Mol Natriumamid in Vaselinöl bei 125—180° 2.6-Diamino-pyridin (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1224, 1233; *C.* **1915** I, 1065). Liefert mit Natriumamid und Methyljodid 2-Methylamino-pyridin und 2-Dimethylamino-pyridin (TSCH., S.). Über Verbindungen mit Alkalimetallen s. S. 58. Reagiert mit Erdalkalimetallen bei —40° (v. HEVESY, *Z. El. Ch.* **16**, 673). Elektrolyse von Lösungen von Bariumjodid in Pyridin: v. H., *Z. El. Ch.* **16**, 672; von Uranylsalzen in Pyridin: PIERLÉ, *J. phys. Chem.* **23**, 519.

Pyridin addiert Methyljodid aus stark verdünnten Gasgemischen quantitativ (KIRPAL, BÜHN, *B.* **47**, 1085; *M.* **36**, 853). Geschwindigkeit der Reaktion mit Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylbromid in Isoamylalkohol bei 92°: LONG, *Soc.* **99**, 2165; mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 599; mit zahlreichen organischen Halogeniden in Alkohol bei 56°: CLARKE, *Soc.* **97**, 417. Pyridin gibt mit Kohlenstofftetrabromid die Additionsverbindung $C_5H_5N + 2CBr_4$ (S. 67) (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1594). {Pyridin liefert beim Erwärmen mit Methylenjodid . . . (BAER, PRESCOTT, *Am. Soc.* **18**, 988)}; vgl. a. E. SCHMIDT,

Ar. **251**, 189). Mit Äthylenbromid liefert Pyridin sowohl bei 100° als auch bei gewöhnlicher Temperatur N.N'-Äthylen-bis-pyridiniumbromid und N-[β-Brom-äthyl]-pyridiniumbromid (SCH., *Ar.* **251**, 196, 200). Einw. von Chloral bei Gegenwart von Aluminiumchlorid: FRANKFORTER, KRITCHEWSKI, *Am. Soc.* **36**, 1527. Beim Kochen von Thioacetamid bezw. Thiobenzamid mit Pyridin erhält man Acetonitril bezw. Benzonitril (RAFFO, ROSSI, *G.* **44 I**, 105). Über die Abspaltung von Halogen bezw. Halogenwasserstoff bei der Einw. von Pyridin auf stereoisomere Paare von Äthylendihalogenid-Derivaten (z. B. Stilbendibromide, α.β-Dichlor-buttersäuren, α.β-Dibrom-hydrozimtsäuren, Dibrombernsteinsäuren) vgl. PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* **43**, 2926; PF., *B.* **43**, 3039; **45**, 1810; **48**, 1048; JAMES, *Soc.* **97**, 1571. Pyridin gibt bei längerer Einw. von Maleinsäure in wäßriger, methylalkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung das Betain des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyds (S. 79) (LUTZ, *B.* **43**, 2638). Liefert mit Benzalmalonsäuredichlorid in Petroläther eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$ (S. 71) (STAUDINGER, OTT, *B.* **44**, 1637). Gibt mit Benzolsulfonsäurechlorid in Äther das Chlorid des Benzolsulfonyl-pyridiniumhydroxyds (SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2451; vgl. GEBAUER-FÜLNEGG, RIESENFELD, *M.* **47**, 186, 195). Mit p-Toluolsulfonsäureäthylester bildet sich N-Äthyl-pyridinium-p-toluolsulfonat (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 281). — Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf ein Gemisch von Pyridin und Anilin entsteht Glutacondialdehyd-dianil (Ergw. Bd. XI/XII, S. 178) (REITZENSTEIN, BREUNING, *J. pr.* [2] **83**, 119). Pyridin liefert mit äquimolekularen Mengen Benzanilidimidchlorid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 202) und wasserfreier Blausäure in Äther das Hydrochlorid des 1-[α-Phenylimino-benzyl]-2-cyan-1.2-dihydro-pyridins (?) (Syst. No. 3246) (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 756); beim Erwärmen von Pyridin mit Benzanilidimidchlorid und Anilin entstehen geringe Mengen Glutacondialdehyd-dianil neben Benzanilid und N.N'-Diphenyl-benzamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 202) (REI., BR., *J. pr.* [2] **83**, 117; vgl. a. MUMM, HESSE, *B.* **43**, 2510). Gibt mit Oxalsäure-bis-o-tolylimidchlorid *(Hptw. Bd. XII, S. 798)* in heißem Toluol N-[β-Chlor-α.β-bis-o-tolylimino-äthyl]-pyridiniumchlorid (S. 77) (REI., BR., *J. pr.* [2] **83**, 111). Erwärmt man salzsaures Pyridin mit Diphenylcarbodiimid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 260) auf dem Wasserbad und setzt das Reaktionsprodukt mit p-Toluidin um, so erhält man Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimid (REI., BR., *J. pr.* [2] **83**, 118). Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit Pyridin entstehen N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und Anilin (RAFFO, ROSSI, *G.* **44 I**, 107). Läßt man in Gegenwart von Pyridin auf 3-Amino-benzoesäure Benzoylchlorid einwirken, so erhält man neben 3-Benzamino-benzoesäure eine Verbindung $C_{33}H_{27}O_6N_3$ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 558) (HELLER, TISCHNER, *B.* **43**, 2578); analog erhält man bei der Benzoylierung von 4-Amino-phenylessigsäure in Pyridin neben 4-Benzamino-phenylessigsäure eine Verbindung $C_{35}H_{31}O_6N_3$ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 589); bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Amino-benzoesäure in Pyridin entsteht dagegen nur eine Verbindung $C_{33}H_{27}O_6N_3$ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 566) (H., T., *B.* **43**, 2577, 2578). Pyridin gibt beim Kochen mit α-Chlor-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 113) eine bei 186° schmelzende Verbindung (4-{β-Oxo-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-propyl}-pyridin?) (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2375; vgl. BÜ., SEIDEL, *B.* **57** [1924], 629). Liefert mit Picolinsäurechlorid bei Gegenwart von Thionylchlorid blaue Farbstoffe (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48**, 2045). Einw. auf Nitrocellulose: ANGELI, *G.* **49 I**, 160; *R. A. L.* [5] **28 I**, 22.

Physiologische Wirkung.

Zum Verhalten von Pyridin im Organismus vgl. TOTANI, HOSHIAI, *H.* **68**, 83; MAYEDA, OGATA, *H.* **89**, 251. Zur toxischen Wirkung vgl. VELEY, WALLER, *C.* **1910 II**, 1071. Einfluß von Pyridin auf das Pflanzenwachstum: BOROWIKOW, *Bio. Z.* **50**, 120; von Pyridin-Dampf auf die Keimung von Samen: TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* **95**, 91. Einfluß auf das Wachstum von Schimmelpilzen und Hefen: EHRLICH, *Bio. Z.* **79**, 156. Insekticide Wirkung: DANESI, *R. A. L.* [5] **20 I**, 512; D., TOPI, *R. A. L.* [5] **20 I**, 773.

Analytisches.

Nachweis von Pyridin in wäßr. Ammoniak: KUNZ-KRAUSE, *C.* **1910 I**, 768; in denaturiertem Alkohol: K.-KR., *C.* **1916 II**, 699. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 277. Titrimetrische Bestimmung mit Schwefelsäure in Gegenwart von Methylviolett als Indicator: HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* **39**, 1941; in Gegenwart von Kongorot als Indicator: LAMBRIS, *Z. anorg. Ch.* **81**, 33; mit Salzsäure in Gegenwart von Ferrirhodanid: BAYER, *C.* **1912 II**, 281. Bestimmung von Pyridin in Gegenwart von Ammoniak: DELÉPINE, SORNET, *Bl.* [4] **9**, 706; BAYER; LAMBRIS.

Salze und additionelle Verbindungen des Pyridins.

Verbindungen mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_5H_5N + HCl$ *(S. 189)*. Sehr hygroskopisch (R. MEYER, TANZEN, *B.* **46**, 3196). Absorptionsspektrum in wäßriger und alkoholischer Lösung: HANTZSCH, *B.* **44**, 1821; in

konz. Schwefelsäure: H., *B.* **52**, 1538. Elektrische Leitfähigkeit von Pyridin-hydrochlorid und einigen Gemischen mit Pyridin-hydrobromid in Chloroform bei 25°: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, *Z. El. Ch.* **20**, 40; Ss., *Ph. Ch.* **87**, 447. — $C_5H_5N+HCl+ClI$ *(S. 190)*. *B.* Aus Pyridin und Jod in Salzsäure + Salpetersäure (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 969). F: 183°. — $C_5H_5N+2HCl$ *(S. 190)*. F: 47—51° (EPHRAIM, *B.* **47**, 1841). Dampfdruck des Chlorwasserstoffs über dem Dihydrochlorid zwischen 0° und 60°: E., *B.* **47**, 1841; E., HOCHULI, *B.* **48**, 631. — C_5H_5N+HBr *(S. 190)*. *B.* Bei der Einw. von Wasser auf die Verbindung $C_5H_5N+2CBr_4$ (S. 67) (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1595). Aus Pyridin und Acetylentetrabromid in Äther im Sonnenlicht (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 290). Rotgelbe Krystalle. Erweicht bei 200°; F: 213° (D., DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1596; D.). Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform und Bromal bei 25°: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, *Z. El. Ch.* **20**, 40; Ss., *Ph. Ch.* **87**, 447; in Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin: Ss., Ж. **42**, 685; *C.* **1910** II, 1523; in Pyridin bei 25°: Ss., *Ph. Ch.* **83**, 149; elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Diäthylamin-hydrochlorid und Pyridin-hydrochlorid in Chloroform bei 25°: Ss., *Ph. Ch.* **87**, 447. — $C_5H_5N+2HBr$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Bromwasserstoff über Pyridin (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 392; EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 635). Beginnt bei 36° zu schmelzen und ist bei 53—54° völlig flüssig (E., H.). Dampfdruck von Bromwasserstoff über dem Dihydrobromid zwischen 0° (42 mm) und 53,5° (627 mm): E., H. — $C_5H_5N+HI+2I$. Blauschwarze Nadeln (aus Methanol) (PFEIFFER, *A.* **376**, 328). Spaltet beim Erwärmen mit Wasser Jod ab. — $C_5H_5N+HClO_3$. Weiche Krystalle (aus Alkohol). F: 147° (Zers.) (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1083). Verbrennt beim Erhitzen oder in Berührung mit konz. Schwefelsäure unter Feuererscheinung. Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_5H_5N+HNO_3$ *(S. 191)*. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 419.

Verbindungen von Pyridin mit Metallen, Metallsalzen und ähnlichen Verbindungen und mit komplexen Säuren.

Vorbemerkung. Die Verbindungen sind auf Grund der im *Hptw. Bd. I, S. 33* aufgestellten Elementenliste angeordnet. Innerhalb der Verbindungen mit ein und demselben Metall ist die Wertigkeit des Metalls für die Reihenfolge maßgebend (Verbindungen mit Cuprosalzen vor solchen mit Cuprisalzen).

Bei rein additionell geschriebenen Verbindungen entscheidet nach der Wertigkeit über die Reihenfolge in 1. Linie die Natur der Salzkomponente (gemäß der im *Hptw. Bd. I, S. 34* aufgestellten Liste anorganischer Säuren), in 2. Linie das Mengenverhältnis von Pyridin zu dem anorganischen Salz (die Verbindung $6C_5H_5N+CuCl_2$ steht vor $2C_5H_5N+CuCl_2$). Additionelle Verbindungen mit mehreren Metallen sind bei dem systematisch spätesten Metall zu finden, und zwar steht z. B. die Verbindung $2C_5H_5N+CuCl_2+2KCl$ hinter allen Verbindungen, die nur Pyridin (oder eines seiner Salze mit einfachen anorganischen Säuren) und $CuCl_2$ enthalten.

Bei den als Komplexsalze formulierten Verbindungen entscheidet nach der Wertigkeit des Metalls über die Reihenfolge in 1. Linie die Anzahl der Kerne (einkernige Komplexverbindungen vor mehrkernigen), in 2. Linie die Koordinationszahl des Zentralatoms (beginnend mit der höchsten Koordinationszahl), in 3. Linie die Ladung des pyridinhaltigen Komplexes (beginnend mit der höchsten positiven Ladung), in 4. Linie die Natur der außer Pyridin im Komplex gebundenen Moleküle oder Radikale, in 5. Linie das Mengenverhältnis von Pyridin zu Metall ($[PtPy_4]Cl_2$ vor $[PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2$). Komplexverbindungen, die mehrere Metalle enthalten, sind bei den Verbindungen desjenigen Metalls eingereiht, an das Pyridin direkt gebunden ist ($[CrPy_4F_2]MnO_4+2H_2O$ bei den Salzen des Chroms). — Verbindungen mit komplexem pyridinfreiem Ion stehen am Anfang derjenigen Gruppe von Komplexverbindungen, die die gleiche Anzahl Kerne hat ($C_5H_5N+H[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]+2H_2O$ am Anfang der einkernigen Komplexverbindungen mit dreiwertigem Kobalt). — Anfang und Ende größerer Komplexsalz-Reihen sind durch die Zeichen ● und ●● hervorgehoben. In den Formeln der Komplexsalze steht „Py" statt C_5H_5N.

Li $(C_5H_5N)_2Li$. *B.* Bei der Einw. von Lithium auf überschüssiges trocknes Pyridin unter
Na Luftabschluß (EMMERT, *B.* **49**, 1060). Fast schwarze Masse. Verkohlt an der Luft, ohne sich
K zu entzünden. Spaltet bei 130° im Vakuum 1 Mol Pyridin ab. — $(C_5H_5N)Li$. Schwarzbraune Masse (E.). Verkohlt an der Luft. — $(C_5H_5N)_2Na$. Schwarzgrüne Masse (E., *B.* **47**, 2598). Entzündet sich in trocknem Zustand bei Berührung mit Luftsauerstoff. Spaltet beim Erwärmen im Vakuum auf 130° 1 Mol Pyridin ab (E., *B.* **49**, 1061). — $(C_5H_5N)Na$. Braune, an der Luft selbstentzündliche Masse (E., *B.* **49**, 1061). Bei der Einw. von feuchtem Äther erhält man ein Gemisch der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2$, das bei der Oxydation Dipyridyl-(4.4′) und geringe Mengen Dipyridyl-(2.2′) liefert (E., *B.* **50**, 31). — $(C_5H_5N)_2K$. *B.* Bei 30-tägiger Einw. von Kalium auf einen großen Überschuß von Pyridin bei 60° (E., *B.* **49**,

1061). Schwarzbraune, an der Luft selbstentzündliche Masse. Spaltet bei 130—150° im Vakuum 1 Mol Pyridin ab. — $(C_5H_5N)K$. Schwarze, an der Luft selbstentzündliche Masse (E., *B.* **49**, 1061).

$C_5H_5N + HBr + CuBr$. Gelbe Tafeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Braun- *Cu*
färbung (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 758). — Verbindung mit methylxanthogensaurem Kupfer $C_5H_5N + CuC_2H_3OS_2$. Kanariengelbes Pulver. Färbt sich oberhalb 80° braunschwarz und verkohlt oberhalb 100° (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 145). — Verbindung mit äthylxanthogensaurem Kupfer $C_5H_5N + CuC_3H_5OS_2$. Kanariengelbes Pulver. Verkohlt bei 120° bis 126° (DU., *J. pr.* [2] **93**, 157). — Im System Pyridin-Kupfer(II)-chlorid treten als feste Phasen die drei Verbindungen $6C_5H_5N + CuCl_2$, $2C_5H_5N + CuCl_2$ und $3C_5H_5N + 2CuCl_2$ auf (MATHEWS, SPERO, *J. phys. Chem.* **21**, 404). — $6C_5H_5N + CuCl_2$. Blaue Krystalle (M., SPE.). Unterhalb —10° stabil. — $2C_5H_5N + CuCl_2$ *(S. 191)*. Zwischen —10° und +58° stabil (M., SPE.). Magnetische Susceptibilität: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. El. Ch.* **21**, 500; R., *Ph. Ch.* **93**, 703. — $3C_5H_5N + 2CuCl_2$ *(S. 191)*. Oberhalb 58° stabil (M., SPE.). — $2C_5H_5N + CuCl_2 + 2NH_4Cl$. Amorphes, grünlichblaues Pulver (SPACU, *C.* **1916 I**, 404). An der Luft wenig beständig. Löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Pyridin, unlöslich in Äther. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + CuCl_2 + 2KCl$. Blaugrüne Nadeln (aus Alkohol) (SPACU, *C.* **1915** II, 350). Löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Methanol, unlöslich in Äther. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + 2HI + CuI_2$. Niederschlag (DATTA, *Soc.* **103**, 432). Wird durch Wasser zersetzt. — $4C_5H_5N + CuS_2O_3 + 6H_2O$. Blaue Krystalle (ROSSI, *G.* **42** II, 186). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Scheidet im Licht Kupfersulfid ab. Wird durch Wasser zersetzt. — $4C_5H_5N + CuS_4O_6$. Blaue Krystalle (CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **24** I, 924). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt. — $4C_5H_5N + CuS_2O_8$. Blauviolette Nadeln (BARBIERI, CALZOLARI, *Z. anorg. Ch.* **71**, 353). — $2C_5H_5N + Cu(NO_2)_2$. Schwarzgrüne Blättchen (aus Alkohol + Pyridin) (SCAGLIARINI, *R. A. L.* [5] **21** II, 153; *G.* **43** II, 459). — Verbindung mit Kupferformiat $3C_5H_5N + Cu(CHO_2)_2$. Hellblaue Nadeln. F: 103° (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* **73**, 58). Löslich in Chloroform, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird beim Erwärmen mit Wasser und Alkohol zersetzt. — Nach MATHEWS, BENGER (*J. phys. Chem.* **18**, 264) existieren im System Pyridin-Kupferacetat zwischen —11° und +95° als feste Phasen nur die Verbindungen $4C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$, während GROSSMANN, JÄGER (*Z. anorg. Ch.* **73**, 59, 60) die Verbindungen $6C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $5C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)$ beschreiben. — $6C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Dunkelblauviolette Plättchen. Wird bei 65° hellgrün, schmilzt bei 220° (GR., J.). Leicht löslich in Chloroform mit smaragdgrüner Farbe. — $5C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Hellgrünes Krystallpulver. Schmilzt bei 220° (GR., J., *Z. anorg. Ch.* **73**, 59). Leicht löslich in Chloroform mit smaragdgrüner Farbe. — $4C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$ *(S. 192)*. Unterhalb 44,7° stabil (MATHEWS, BENGER, *J. phys. Chem.* **18**, 265). — $C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$ *(S. 192)*. Oberhalb 44,7° stabil (M., B.). — Verbindung mit chloressigsaurem Kupfer $2C_5H_5N + Cu(C_2H_2O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln. F: 107° (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* **73**, 61). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Verbindung mit trichloressigsaurem Kupfer $4C_5H_5N + Cu(C_2O_2Cl_3)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln. F: 92—93° (GR., J., *Z. anorg. Ch.* **73**, 61). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Zersetzt sich bei starkem Erwärmen mit Pyridin. — Verbindungen mit Kupferpalmitat: $2C_5H_5N + Cu(C_{16}H_{31}O_2)_2$. Dunkelblaue Krystalle (KOENIG, *Am. Soc.* **36**, 955). Geht an der Luft in ein amorphes Pulver über. — $C_5H_5N + Cu(C_{16}H_{31}O_2)_2$. Grüne Krystalle. F: 86,6° (KOE.). — Verbindungen mit Kupferstearat: $2C_5H_5N + Cu(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Dunkelblaue Krystalle (KOE.). Geht an der Luft in ein amorphes Pulver über. — $C_5H_5N + Cu(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Grüne Krystalle. F: 87° (KOE.). — Verbindung mit Kupferrhodanid $3C_5H_5N + 3HSCN + Cu(SCN)_2$. Rotbraune Krystalle (aus Aceton) (CALZOLARI, *B.* **43**, 2218). Leicht löslich in Nitrobenzol und Aceton. Wird von Wasser zersetzt.

$C_5H_5N + HBr + AgBr$. Farblose Krystalle. F: 151° (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 751). *Ag*
Färbt sich beim Aufbewahren gelblich. — $C_5H_5N + HI + 2AgI$. Niederschlag (DA., GHOSH, *Au*
Am. Soc. **36**, 1021). — $3C_5H_5N + AgNO_3$ *(S. 193)*. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösung: MATHEWS, KRAUSE, BOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 409. — $2C_5H_5N + AgNO_3$ *(S. 193)*. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin: M., KR., B. — $C_5H_5N + AgSCN$ *(S. 193)*. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin: M., KR., B. — $4C_5H_5N + Ag^{II}S_2O_8$. *B.* Beim Vermischen einer wäßr. Lösung von Kaliumpersulfat mit einer Pyridin-Lösung von Silbernitrat (BARBIERI, *R. A. L.* [5] **21** I, 561). Orangegelbe Krystalle. Bildet Mischkrystalle mit $4C_5H_5N + CuS_2O_8$. — $C_5H_5N + HBr + AuBr_3$. Dichroitische (gelbe — schwarze) Blättchen (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 394). Braune Nadeln; F: 319° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1596). — $4C_5H_5N + 4HI + 3AuI_3$. Schwarzer Niederschlag (GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 750).

Verbindung mit Methylmagnesiumjodid s. S. 70.

Zn $4C_5H_5N+ZnS_4O_6$. Krystalle (CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **24** I, 923). — $4C_5H_5N+ZnS_2O_8$. Krystalle (BARBIERI, CALZOLARI, *Z. anorg. Ch.* **71**, 352). Leicht löslich in Wasser. Wenig beständig. — Verbindung mit Zinkformiat $2C_5H_5N+Zn(CHO_2)_2$. Krystalle. F: ca. 55° (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* **73**, 61). Unlöslich in Äther und Chloroform. Gibt beim Aufbewahren an der Luft Pyridin ab; wird bei schwachem Erwärmen vollständig gespalten. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. — Verbindung mit Zinkacetat *(vgl. S. 193)*. S. darüber GR., JÄ., *Z. anorg. Ch.* **73**, 62. — Verbindungen mit methylxanthogensaurem Zink: $3C_5H_5N+Zn(C_2H_3OS_2)_2$(?). Gelbliche Krystalle (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 149). Gibt beim Aufbewahren Pyridin ab. — $2C_5H_5N+Zn(C_2H_3OS_2)_2$. Gelbliche Krystalle (DU., *J. pr.* [2] **93**, 149). Gibt an der Luft Pyridin ab. Ist im Exsiccator über Pyridin beständig. — Verbindung mit äthylxanthogensaurem Zink $2C_5H_5N+Zn(C_3H_5OS_2)_2$. Gelbe Prismen oder Nadeln (DU., *J. pr.* [2] **93**, 159).

S. 193, Z. 6 v. u. statt „RENZ" *lies* „REITZENSTEIN".

Cd $2C_5H_5N+CdCl_2$ *(S. 193)*. Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Äther und Pyridin und in einigen Gemischen dieser Lösungsmittel: KRAGEN, *M.* **37**, 392. Löst sich in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung. Spaltet beim Erwärmen 1 Mol Pyridin ab. — $C_5H_5N+CdCl_2$. Ist bei ca. 130° noch beständig (KR.). — $4C_5H_5N+CdCl_2+CuCl_2$. Blaue Nadeln (aus Pyridin) (SPACU, *C.* **1916** II, 579). Löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Methanol, Chloroform und Äther, unlöslich in Toluol. Gibt an der Luft Pyridin ab. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N+2HI+CdI_2$. Krystallpulver (DATTA, *Am. Soc.* **35**, 950). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $4C_5H_5N+CdS_4O_6$. Krystalle (CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **24** I, 921). — $4C_5H_5N+CdS_2O_8$. Nadeln (BARBIERI, CALZOLARI, *Z. anorg. Ch.* **71**, 352). Löslich in Wasser. — Verbindung mit Cadmiumformiat $3C_5H_5N+Cd(CHO_2)_2$. Nadeln. F: 94° (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* **73**, 63). Leicht löslich in Wasser, kaum in kaltem Alkohol. Gibt beim Aufbewahren an der Luft oder beim Kochen der wäßr. Lösung Pyridin ab.

Hg $2C_5H_5N+HgCl_2$ *(S. 194)*. Ist nach MCBRIDE (*J. phys. Chem.* **14**, 198) unterhalb 76,0° stabil und geht bei dieser Temperatur in die Verbindung $C_5H_5N+HgCl_2$ über; geht aus dem metastabilen Zustand bei 94,7° in die Verbindung $2C_5H_5N+3HgCl_2$ über. Nach STARONKA (*Anz. Krakau. Akad.* [A] **1910**, 382; *C.* **1910** II, 1742) geht die Verbindung $2C_5H_5N+HgCl_2$ bei 90—91° in die Verbindung $C_5H_5N+HgCl_2$ über. Schmilzt bei ca. 96° im metastabilen Gebiet (MCBR.). Löslichkeit in Pyridin zwischen —33° und +90°: MCBR., *J. phys. Chem.* **14**, 196; vgl. ST. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösung: MATHEWS, KRAUSE, BOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 411. — $C_5H_5N+HgCl_2$ *(S. 194)*. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung, s. bei dieser. Wandelt sich nach MCBR. bei 106,2°, nach ST. bei 145° in die Verbindung $2C_5H_5N+3HgCl_2$ um. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösung: MA., KR., B. — $2C_5H_5N+3HgCl_2$ *(S. 194)*. Existenzbedingungen s. bei den vorangehenden Verbindungen. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösung: MA., KR., B. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 30°: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 8. — $2C_5H_5N+HgBr_2$ *(S. 194)*. F: 118° (ST.). Bildet mit der Verbindung $C_5H_5N+HgBr_2$ ein Eutektikum bei 106° und 40 Mol-% $HgBr_2$. — $C_5H_5N+HgBr_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 123° (ST.). Eutektikum mit der vorangehenden Verbindung s. bei dieser. Geht oberhalb 123° in die Verbindung $2C_5H_5N+3HgBr_2$ über. — $C_5H_5N+HBr+HgBr_2$. Prismen und Platten. F: 152° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 290). — $2C_5H_5N+3HgBr_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 134° (ST.). — Im System Pyridin-Mercurijodid existieren nur die beiden Verbindungen $2C_5H_5N+HgI_2$ und $C_5H_5N+HgI_2$ (ST.). — $2C_5H_5N+HgI_2$ *(S. 194)*. Monokline Nadeln und Prismen (MATHEWS, RITTER, *J. phys. Chem.* **21**, 273). F: 108° (ST.). Bildet mit der Verbindung $C_5H_5N+HgI_2$ ein Eutektikum bei 87° und 47,5 Mol-% HgI_2 (ST.). Löslichkeit in Pyridin zwischen —50° und +99°: M., R.; vgl. ST. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösung: MA., KRAUSE, BOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 412. — $2C_5H_5N+2HI+HgI_2$ *(S. 194)*. Gelbes Pulver (DATTA, *Am. Soc.* **35**, 954). — $C_5H_5N+HgI_2$. F: 90° (ST.). Eutektikum mit der Verbindung $2C_5H_5N+HgI_2$ s. bei dieser; bildet mit Mercurijodid ein Eutektikum bei ca. 88° und 51 Mol-% HgI_2. — $2C_5H_5N+Hg(NO_3)_2$. Krystalle (RÂY, RAKSHIT, DATTA, *Soc.* **101**, 619). Verliert leicht Pyridin. — $6C_5H_5N+Hg(CN)_2$. Geht oberhalb 14° in die folgende Verbindung über (ST., *Anz. Krakau. Akad.* [A] **1910**, 379; *C.* **1910** II, 1742). — $3C_5H_5N+Hg(CN)_2$. Geht bei 23° in die folgende Verbindung über (ST.). — $2C_5H_5N+Hg(CN)_2$ *(S. 194)*. Nadeln. Ist zwischen 23° und 47° stabil (ST.). — $3C_5H_5N+2Hg(CN)_2$. Krystalle. Ist zwischen 47° und 58° stabil (ST.). — $C_5H_5N+Hg(CN)_2$. Blätter. Ist oberhalb 58° stabil (ST.).

$C_5H_5N + BBr_3$. Amorph (JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 20). Wenig beständig. Verhalten ***B***
beim Aufbewahren über geschmolzenem Natriumhydroxyd und Calciumchlorid: J. — ***Al***
$2C_5H_5N + AlBr_3$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: ca. 170° (Zers.) (KABLUKOW, SSACHANOW, Ж. **41**, 1760; *C.* **1910 I**, 913).

Salz der Titantrisalicylsäure $2C_5H_5N + Ti(C_7H_4O_3)(C_7H_5O_3)_2$. Zur Konstitution ***Ti***
vgl. ROSENHEIM, *B.* **48**, 451; R., SORGE, *B.* **53** [1920], 932; vgl. dagegen HAUSER, LEVITE, ***Zr***
B. **48**, 214, 219. Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Pyridin: H., L.; vgl. R. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Salicylsäure in überschüssigem Pyridin mit einer Lösung von Titansäure in Salzsäure (H., L., *B.* **48**, 219). Durch Einw. von Pyridin auf das Salz $ClTi(C_7H_5O_3)_3 + HCl$ (Ergw. Bd. X, S. 26) (R., SCHNABEL, *B.* **38**, 2781; R., *B.* **48**, 450) oder die Säure $Ti(C_7H_4O_3)(C_7H_5O_3)_2$ (R., S., *B.* **53**, 932) in alkoh. Lösung. Hellgelber Niederschlag (H., L.); orangerote Nadeln (aus Alkohol) (R.; R., S.). — Salz der Oxytitandisalicylsäure $2C_5H_5N + TiO(C_7H_5O_3)_2$. Die *S. 195* unter diesem Namen beschriebene Verbindung ist nach ROSENHEIM (*B.* **48**, 451) das Pyridinsalz der Titantrisalicylsäure (s. o.). Das wahre Salz der Oxytitandisalicylsäure entsteht aus dem Titansalicylat $Ti(C_7H_4O_3)_2$ (Ergw. Bd. X, S. 26) und Pyridin in Alkohol (R., *B.* **48**, 450). Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). — Salz der Titantri-m-kresotinsäure $2C_5H_5N + Ti(C_8H_6O_3)(C_8H_7O_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Pyridin auf das Salz $TiCl(C_8H_7O_3)_3 + HCl$ (Ergw. Bd. X, S. 100) in alkoh. Lösung (R., *B.* **48**, 452). Rotgelbe Krystalle. — Salz der Titan-tris-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $2C_5H_5N + Ti(C_{11}H_6O_3)(C_{11}H_7O_3)_2$. Zur Konstitution vgl. R., *B.* **48**, 451; H., L., *B.* **48**, 215. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in überschüssigem Pyridin mit einer salzsauren Titansäure-Lösung (H., L., *B.* **48**, 219). Dunkelgelber Niederschlag. — $4C_5H_5N + ZrCl_4$. Krystalle (CHAUVENET, *C. r.* **158**, 129). Wärmetönung beim Lösen in 1n-Salzsäure: CH. Geht bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, schneller bei 50° in die folgende Verbindung über. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + ZrCl_4$ *(S. 195)*. Wärmetönung beim Lösen in 1n-Salzsäure: CH. Zersetzt sich bei 70—80° unter Bildung von Pyridin-hydrochlorid.

$C_5H_5N + 3HCl + SnCl_2$ *(S. 195)*. Krystalle. F: 115° (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 90). Wird ***Sn***
durch Chlor zu $2C_5H_5N + 2HCl + SnCl_4$ oxydiert. — $2C_5H_5N + SnF_4$. Krystalle (WOLTER, *Ch. Z.* **36**, 165). — $2C_5H_5N + SnCl_4$ *(S. 195)*. Addition von Pyridin aus dem Dampf: PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **71**, 104. — $2C_5H_5N + 2HCl + SnCl_4$ *(S. 196)*. Schmilzt nicht unterhalb 300° (PF., *A.* **376**, 320); F: 305° (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 90). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; leicht löslich in konz. Salpetersäure, löslich in verd. Salzsäure (PF.). — $2C_5H_5N + SnBr_4$ *(S. 196)*. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (PF., *Z. anorg. Ch.* **71**, 105). Addition von Pyridin aus dem Dampf: PF. — $2C_5H_5N + 2HBr + SnBr_4$. Gelbe Blättchen (aus konz. Bromwasserstoffsäure). Schmilzt nicht unterhalb 300° (PF., *A.* **376**, 322). Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; leicht löslich in konz. Salpetersäure, löslich in verd. Bromwasserstoffsäure. — Über Verbindungen mit Zinntetrajodid vgl. PF., *Z. anorg. Ch.* **71**, 105. — $2C_5H_5N + 2HI + SnI_4$ *(S. 196)*. Dunkelbraune Blättchen (PF., *A.* **376**, 323). Unlöslich in Benzol und Äther, löslich in heißem Eisessig mit gelber Farbe. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. — Verbindungen mit Organozinnhalogeniden s. S. 69, 70.

$2C_5H_5N + PbCl_2$. Nadeln. Gibt an der Luft schnell Pyridin ab (HEISE, *J. phys. Chem.* ***Pb***
16, 377). — $C_5H_5N + HCl + PbCl_2$. Krystalle (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 754). — $3C_5H_5N + PbBr_2$. Krystalle (HEISE, *J. phys. Chem.* **16**, 379). Stabil unterhalb 20°. — $2C_5H_5N + PbBr_2$. Krystalle (H.). Stabil oberhalb 20°. Verliert Pyridin an der Luft. — $C_5H_5N + HBr + PbBr_2$. Amorpher Niederschlag. Färbt sich bei 130° gelb (D., S., *Am. Soc.* **39**, 754). — $3C_5H_5N + PbI_2$. Krystalle. Unterhalb +6° stabil (H.). — $2C_5H_5N + PbI_2$. Krystalle. Oberhalb 6° stabil (H.). — Im System Pyridin-Bleinitrat treten zwischen —19° und +110° als feste Phasen die Verbindungen $4C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$, $3C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$ und $2C_5H_5N + 3Pb(NO_3)_2$ auf (WALTON, JUDD, *Am. Soc.* **33**, 1040). — $4C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$. Krystalle. Stabil unterhalb 51° (W., J.). — $3C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$ *(S. 196)*. Stabil zwischen 51° und 95° (W., J.). — $2C_5H_5N + 3Pb(NO_3)_2$. Stabil oberhalb 95° (W., J.). — Verbindungen mit Organobleihalogeniden s. S. 70.

$2C_5H_5N + 2HCl + BiCl_3$ *(S. 197)*. Nadeln. F: 245° (Zers.) (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, ***Bi***
756). — $2C_5H_5N + 2HBr + BiBr_3$. Hellgelber Niederschlag. Färbt sich bei 210° rot (D., ***Se***
S., *Am. Soc.* **39**, 756). — $2C_5H_5N + 2HBr + SeBr_4$ *(S. 197)*. Blaurotes Krystallpulver ***Te***
(aus Alkohol) (GUTBIER, ENGEROFF, *Z. anorg. Ch.* **89**, 311). — $2C_5H_5N + 2HCl + TeCl_4$ *(S. 197)*. Gelbe Tafeln (GU., FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 158). — $2C_5H_5N + 2HBr + TeBr_4$ *(S. 197)*. Rote Tafeln (GU., FL., *J. pr.* [2] **86**, 164).

Cr $3C_5H_5N + Cr(N_3)_3$. Grüne Krystalle (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **49** II, 44). Explodiert beim Erhitzen heftig. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. Gibt beim Kochen mit Wasser Chromhydroxyd und Stickstoffwasserstoffsäure. — $C_5H_5N + H[Cr(NH_3)_2(OH)(SCN)_3]$. *B.* Aus $H[Cr(NH_3)_2(OH)(SCN)_3] + H_2O$ (Ergw. Bd. III/IV, S. 68) und Pyridin in wäßrig-alkoholischer Lösung (WERNER, *B.* **49**, 1542). Blättchen. — ● Difluorotetrapyridinchrom(III)-salze $[CrPy_4F_2]X$. *B.* Das Nitrat (s. u.) entsteht beim Erwärmen des Hexaaquochrom(III)-fluorids $[Cr(H_2O)_6]F_3 + 3H_2O$ mit Kaliumnitrat und Pyridin auf dem Wasserbad (COSTĂCHESCU, *C.* **1912** I, 1971, 1972). Die Salze geben mit Ammoniak oder Kalilauge keinen Niederschlag. — $[CrPy_4F_2]Br + 2H_2O$. Violettrosa Krystallpulver (Co., *C.* **1914** I, 2141). Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Wird bei längerem Kochen mit Salpetersäure oder konz. Salzsäure zersetzt. — $[CrPy_4F_2]I$. Violettrosa Krystallpulver (Co., *C.* **1912** I, 1972). Löslich in Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Färbt sich beim Erhitzen gelb. — $[CrPy_4F_2]ClO_4$. Violettrosa Krystalle (Co., *C.* **1914** I, 2141). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Zersetzt sich an der Luft allmählich. — $[CrPy_4F_2]_2Cr_2O_7 + 6H_2O$. Orangegelbe Krystalle (Co., *C.* **1914** I, 2141). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — $[CrPy_4F_2]MnO_4 + 2H_2O$. Indigofarbenes Krystallpulver (Co., *C.* **1914** I, 2141). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Die alkoh. Lösung zersetzt sich beim Kochen. — $[CrPy_4F_2]NO_3$. Violette Krystalle (aus Chloroform) (Co., *C.* **1912** I, 1972). Löslich in Wasser, Methanol und Chloroform, schwer löslich in Pyridin, unlöslich in Äther und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: Co. — $[CrPy_4F_2]SCN$. Violette Krystalle (aus Chloroform) (Co., *C.* **1912** I, 1972). Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Äther. — $K[CrPy_4F_2][Cu(CN)_3] + 3,5H_2O$. *B.* Aus $[CrPy_4F_2]NO_3$ und $K_2[Cu(CN)_3]$ *(Hptw. Bd. II, S. 46)* in wäßr. Lösung (Co., *C.* **1914** I, 2141). Violettrosa Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $[CrPy_4F_2]_3[Fe(CN)_6]$. Granatrote Krystalle (Co., *C.* **1912** I, 1972). Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe, sehr schwer in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Wird beim Erhitzen erst gelb, dann dunkelgrün. — $Na[CrPy_4F_2][Fe(CN)_5(NO)] + 4H_2O$. Rosa Lamellen (Co., *C.* **1912** I, 1972). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Pyridin. — $2[CrPy_4F_2]Cl + PtCl_4 + 6H_2O$. Ziegelrote Krystalle (aus Wasser) (Co., *C.* **1912** I, 1972). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Wird durch heiße Salzsäure zersetzt. ● ● — Trifluorotripyridinchrom $[CrPy_3F_3]$. *B.* Durch Erwärmen von Hexaaquochrom(III)-fluorid $[Cr(H_2O)_6]F_3$ mit Pyridin auf dem Wasserbad (Co., *C.* **1912** I, 1971). Violette Krystalle (aus pyridinhaltigem Chloroform). Leicht löslich in Wasser mit violetter Farbe und neutraler Reaktion, sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton. — $[CrPy_3F_3] + H_2O$. *B.* Aus dem Fluorid $[Cr(H_2O)_6]F_3 + 3H_2O$ und Pyridin auf dem Wasserbad (Co., *C.* **1912** I, 1971). Dunkelviolette Krystalle (aus pyridinhaltigem Chloroform). Löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton. Die wäßr. Lösung zeigt nur eine schwache elektrische Leitfähigkeit. Gibt beim Eindampfen der Chloroform-Lösung auf dem Wasserbad die Verbindung $[CrPy_2(H_2O)F_3] + H_2O$. — Trifluoroaquodipyridinchrom $[CrPy_2(H_2O)F_3] + H_2O$. *B.* Beim Eindampfen der Lösung der Verbindung $[CrPy_3F_3] + H_2O$ in Chloroform (Co., *C.* **1912** I, 1971). Grauviolettes Pulver. Löslich in Wasser mit violetter Farbe, leicht löslich in kaltem Eisessig, sehr schwer in heißem Alkohol und kaltem Pyridin, unlöslich in Chloroform. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Kochen. Gibt beim Erhitzen mit Pyridin die Verbindung $[CrPy_3F_3]$. — Hexaacetatodiaquotripyridintrichrom(III)-acetat $[Cr_3Py_3(H_2O)_2(C_2H_3O_2)_6](C_2H_3O_2)_3 + 7H_2O$. Siehe darüber WEINLAND, GUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **67**, 177. — Hexaacetatohydroxoaquotripyridintrichrom(III)-salze $[Cr_3Py_3(H_2O)(OH)(C_2H_3O_2)_6]X_2$. Siehe darüber WEI., GU., *Z. anorg. Ch.* **67**, 178. — Hexaacetatodihydroxotripyridintrichrom(III)-salze $[Cr_3Py_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_6]X$. Siehe darüber WEI., GU., *Z. anorg. Ch.* **67**, 175; WEI., BÜTTNER, *Z. anorg. Ch.* **75**, 344. — $C_5H_5N + HCl + CrOCl_3$ *(S. 198)*. Magnetische Suseeptibilität: WEDEKIND, HORST, *B.* **48**, 109.

Mo $3C_5H_5N + 3HCl + Mo_3Cl_9 + 4H_2O$. *B.* Aus der Verbindung $Mo_3Cl_9 + HCl + 4H_2O$ und Pyridin-hydrochlorid in alkoh. Salzsäure (ROSENHEIM, KOHN, *Z. anorg. Ch.* **66**, 6). Gelbe Nadeln. — Salze der Brenzcatechinmolybdänsäuren (Ergw. Bd. VI, S. 381): $2C_5H_5N + C_6H_6O_2 + MoO_3$. Braungelbe Tafeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 147° (WEINLAND, GAISSER, *Z. anorg. Ch.* **108**, 243). Wird von heißem Wasser teilweise zersetzt. — $C_5H_5N + C_6H_6O_2 + MoO_3 + 1,5H_2O$ (?). Orangerote Tafeln oder Nadeln. F: 60° (WEI., GAI., *Z. anorg. Ch.* **108**, 240). — $C_5H_5N + NH_3 + C_6H_6O_2 + MoO_3 + 0,5H_2O$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol) (WEI., GAI., *Z. anorg. Ch.* **108**, 239). — $2C_5H_5N + C_6H_6O_2 + C_6H_4O_2 \cdot MoO_2$. Rote Tafeln (aus Methanol). F: 137° (WEI., GAI., *Z. anorg. Ch.* **108**, 244). — $4C_5H_5N + 3C_6H_6O_2 + 2C_6H_4O_2 \cdot MoO_2$ (?). Granatrote Krystalle. F: 142° (WEI., GAI., *Z. anorg. Ch.* **108**, 245). —

$2C_5H_5N + 2C_6H_6O_2 + C_6H_4O_2 \cdot MoO_2 + 2H_2O$ (?). Dunkelorangerote Nadeln. F: 53° (WEI., GAI., *Z. anorg. Ch.* **108**, 244). Verliert im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser. — $4C_5H_5N + 5C_6H_6O_2 + 2C_6H_4O_2 \cdot MoO_2 + 4H_2O$ (?). Dunkelorangerote Säulen. F: 138° (WEI., GAI., *Z. anorg. Ch.* **108**, 246). — Über Molybdänsäuresalicylate, die sich von den Säuren $H_2[MoO_2(C_7H_4O_3)_2]$ und $H_2[Mo_2O_6(C_7H_4O_3)]$ ableiten, vgl. WEI., ZIMMERMANN, *Z. anorg. Ch.* **108**, 259. — Über Verbindungen mit Molybdänsäure und einer Oxynaphthoesäure s. WEI., Z., *Z. anorg. Ch.* **108**, 261, 266.

$C_5H_5N + H[WOCl_4]$. Braungelbe Tafeln (COLLENBERG, *Z. anorg. Ch.* **102**, 271). Leicht löslich in Alkohol und Methanol; schwer löslich in konz. Salzsäure. Zersetzt sich schnell an der Luft und beim Erhitzen. Reagiert mit Pyridin unter Wärmeentwicklung. — $2C_5H_5N + W(OH)_2(SCN)_3$. *B.* Durch Ansäuern einer wäßr. Lösung von Natriumparawolframat und Natriumrhodanid mit konz. Salzsäure und Versetzen der Lösung mit Pyridin (ROSENHEIM, DEHN, *B.* **48**, 1168). Dunkelgrüne Krystallmasse. Unlöslich in Wasser. — Verbindung mit Uranooxalat $2C_5H_5N + H_2[U_2(C_2O_4)_5]$. *B.* Durch Verreiben der Verbindung $H_2[U_2(C_2O_4)_5] + 8H_2O$ (Ergw. Bd. II, S. 228) mit Pyridin (MAZZUCCHELLI, D'ALCEO, *R. A. L.* [5] **21** II, 624). W U

$4C_5H_5N + FeCl_2$. *B.* Durch Behandeln von wasserfreiem Ferrochlorid mit überschüssigem Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (COSTACHESCU, SPACU, *C.* **1912** I, 1972). Kanariengelbe Krystalle. Ist in feuchtem Zustand sehr zersetzlich, in Pyridin-Atmosphäre beständig. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Beim Aufbewahren über Schwefelsäure in Gegenwart von Luft entsteht die Verbindung $C_5H_5N + FeOCl_2$ [rotbraun; leicht löslich in Wasser]. — $6C_5H_5N + FeBr_2$. *B.* Durch Kochen von Pyridin mit wasserfreiem Ferribromid (SPACU, *C.* **1914** I, 2142). Bräunlichgelbe Krystalle. Verändert sich an der Luft rasch, ist in Pyridin-Atmosphäre haltbar. Löst sich in Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. — $5C_5H_5N + FeBr_2 + H_2O$. *B.* Durch Einw. von Pyridin auf Ferrobromid (SP.). Gelbe Krystalle. Unlöslich in Chloroform und Äther. Löst sich in Pyridin unter teilweiser Oxydation, in Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Geht beim Aufbewahren über Schwefelsäure in Gegenwart von Luft in die rotbraune Verbindung $C_5H_5N + FeOBr_2$ über. — $6C_5H_5N + FeI_2$. *B.* Aus Ferrojodid und Pyridin zuerst bei —15°, schließlich bei Zimmertemperatur (SP.). Gelbe Krystalle. In Pyridin-Atmosphäre haltbar. Löst sich in Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Gibt mit Jodwasserstoffsäure eine bei 173—180° schmelzende Verbindung. — $6C_5H_5N + FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$. Gelbes Pulver (SP., *C.* **1915** II, 349). Gibt an der Luft Pyridin ab. Unlöslich in Chloroform und Pyridin, leicht löslich in verd. Säuren. Wird durch Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zersetzt. — $2C_5H_5N + FeSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver (SP., *C.* **1915** II, 349). — $2C_5H_5N + FeSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver (SP., *C.* **1916** I, 403). — $Na_3[FePy(CN)_5] + 1^1/_2H_2O$. *B.* Aus der Verbindung $Na_3[Fe(CN)_5NH_3] + 3H_2O$ (Ergw. Bd. II, S. 34) und Pyridin in verd. Methanol (MANCHOT, WORINGER, *B.* **46**, 3519). Gelbe Nadeln. Gibt mit Kohlenoxyd die Verbindung $Na_3[Fe(CN)_5(CO)]$. — $4C_5H_5N + Fe(SCN)_2$ *(S. 200)*. Existiert in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen (SP., *C.* **1914** II, 608; **1916** I, 404). a) Schwarze Form. *B.* Durch Behandeln von Ferrirhodanid mit überschüssigem Pyridin (SP., *C.* **1914** II, 608). Schwarze Nadeln. Geht bei längerem Aufbewahren im Rohr oder beim Erwärmen mit Pyridin in die gelbe Form über. b) Gelbe Form *(S. 200)*. *B.* Aus der Verbindung $4C_5H_5N + FeCl_2$ durch Umsetzung mit Ammoniumrhodanid in wäßr. Lösung (CO., SP., *C.* **1912** I, 1972). Bildung aus der schwarzen Form s. o. Geht in Chloroform-Lösung in die schwarze Form über (SP.). Verhalten beider Formen in verschiedenen Lösungsmitteln: SP. Beide Formen geben an der Luft Pyridin ab, die gelbe Form ist die stabilere (SP.). — $4C_5H_5N + FeCl_3$ Dunkelrote Krystalle (aus Pyridin) (SP., *C.* **1914** I, 2142). Über Phosphorpentoxyd haltbar. Löst sich in Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, in Alkohol und Aceton unter Zersetzung. Bei der Einw. von Äther entsteht ein Produkt der Zusammensetzung $3C_5H_5N + 2FeCl_3$. — $3C_5H_5N + 3HCl + 2FeCl_3$. *B.* Aus der Verbindung $4C_5H_5N + FeCl_2$ (s. o.) durch Einw. von konz. Salzsäure (CO., SP., *C.* **1912** I, 1973). Strohgelbe Krystalle. Monoklin. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: CO., SP. — $C_5H_5N + HCl + FeCl_3$ *(S. 200)*. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Verbindung $4C_5H_5N + FeCl_2$ (s. o.) in konz. Salzsäure (CO., SP., *C.* **1912** I, 1972). Aus der Verbindung $C_5H_5N + FeOCl_2$ (s. o.) durch Einw. von konz. Salzsäure (CO., SP.). Gelb. — $3C_5H_5N + 3HBr + Fe_2Cl_2Br_4$. *B.* Aus der Verbindung $4C_5H_5N + FeCl_2$ durch Einw. von Bromwasserstoffsäure (D: 1,38) (CO., SP., *C.* **1912** I, 1973). Rotviolette, monokline Krystalle oder orangerotes Pulver. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: CO., SP. — $3C_5H_5N + 3HBr + 2FeBr_3$. *B.* Durch sehr langsames Eindunsten einer Lösung der vorangehenden Verbindung (CO., SP., *C.* **1912** I, 1972) oder der Verbindung $5C_5H_5N + FeBr_2 + H_2O$ (s. o.) (SP., *C.* **1914** I, 2142) in Bromwasserstoffsäure (D: 1,38). Fe

Granatrote Krystalle. Löslich in Wasser. — $C_5H_5N + HBr + FeBr_3 + H_2O$. *B.* Durch Eindunsten einer Lösung der Verbindung $C_5H_5N + FeOBr_2$ (S. 63) in Bromwasserstoffsäure (SP., *C.* **1914** I, 2142). Braune Blätter. Löslich in Wasser. — $4C_5H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$. Braungelbes, amorphes Pulver (SP., *C.* **1914** I, 2142). Löslich in Wasser unter Zersetzung, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — $4C_5H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$. Ziegelrotes, amorphes Pulver (SP., *C.* **1915** II, 349). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Toluol, löslich in Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Löslich in verd. Säuren. — $4C_5H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$. Braunrotes Pulver (SP., *C.* **1916** I, 403). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Pyridin. Wird durch Wasser allmählich unter Eisenhydroxyd-Bildung zersetzt. Leicht löslich in verd. Säuren. — $C_5H_5N + HFe(SO_4)_2 + 2H_2O$. Tafeln (WEINLAND, ENSGRABER, *Z. anorg. Ch.* **84**, 365). — $C_5H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + 7NH_3 + 4H_2O$. *B.* Durch Überleiten von Ammoniak über die Verbindung $4C_5H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$. (SP., *C.* **1914** II, 608). Bräunliches, amorphes Pulver. Verliert an der Luft Ammoniak. Unlöslich in Methanol, Alkohol und Toluol; leicht löslich in verd. Schwefelsäure und Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_5H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 7NH_3 + 4H_2O$. *B.* Beim Überleiten von Ammoniak über die Verbindung $4C_5H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$ (SP., *C.* **1916** I, 404). Dunkelbraunes Pulver. Gibt an der Luft Ammoniak ab. Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $C_5H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7NH_3 + 4H_2O$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SP., *C.* **1916** I, 403). Braunes Pulver. — $C_5H_5N + H_3Fe(PO_4)_2 + 2,5H_2O$. Stäbchen (WEINLAND, ENSGRABER, *Z. anorg. Ch.* **84**, 357). — Salz der Dichlorobrenzcatechineisen(III)-säure (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 381) $5C_5H_5N + 4FeCl_2(C_6H_5O_2)$. *B.* Aus Eisenchlorid und Brenzcatechin in Gegenwart von Pyridin in Acetophenon (WEINLAND, BINDER, *B.* **46**, 883). Schwarzblaues Pulver. Schwer löslich in Alkohol mit schmutzig blauer Farbe, löslich in Wasser unter Zersetzung mit grüner Farbe. — Über eine komplexe Brenzcatechin-Eisen-Verbindung der Zusammensetzung $7C_5H_5N + Fe_3Cl_3(C_6H_4O_2)_3 + 2H_2O$ vgl. WEI., BI., *B.* **46**, 879, 884. — Verbindungen mit Eisen(III)-acetylaceton. Zur Konstitution vgl. WEI., BÄSSLER, *Z. anorg. Ch.* **96**, 113; REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* **114**, 80. Von WEI., BÄ. wurden folgende Verbindungen beschrieben: $[Fe_4Py_5(C_5H_7O_2)_4]Cl_8$, $[Fe_4Py_5(C_5H_8O_2)_3(C_5H_7O_2)_4]Cl_8$, $[Fe_4Py_4(C_5H_8O_2)_4(C_5H_7O_2)_4]Cl_8$, $[Fe_4Py_4(C_5H_7O_2)_8]Cl_4$, $[Fe_4Py_3(C_5H_8O_2)(C_5H_7O_2)_8]Cl_4$, $[Fe_4Py_3(C_5H_7O_2)_9(OH)]Cl_2$, $[Fe_4Py_8(C_5H_7O_2)_4]Cl_4(SCN)_4$, $[Fe_4Py_8(C_5H_7O_2)_4](SCN)_8$, $[Fe_4Py_4(C_5H_7O_2)_8](SCN)_4$, $[Fe_4Py_8(C_5H_7O_2)_8O](SCN)_2$, $[Fe_4Py_4(C_5H_6O_2)O(C_2H_3O_2)_5](SCN)_3$. — Verbindungen mit Ferriacetaten. Zur Konstitution der folgenden Salze vgl. REIN, Dissertation Würzburg [1928], S. 35, 38; vgl. a. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. No. 59, Teil B, S. 528. — $2C_5H_5N + Fe(C_2H_3O_2)_3 + Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2$. Braungelbe Platten (WEI., GUSSMANN, *B.* **43**, 2148; WEI., BECK, *Z. anorg. Ch.* **80**, 417). — $4C_5H_5N + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + Fe(OH)_3 + Fe(MnO_4)(C_2H_3O_2)$ und ähnlich formulierte Salze s. WEI., G.; WEI., B., *Z. anorg. Ch.* **80**, 403. — $3C_5H_5N + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + FeCl_3 + Fe(OH)_2Cl$. Gelbgrüne Nadeln (WEI., B., *Z. anorg. Ch.* **80**, 430). — $3C_5H_5N + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + FeCl_3 + FeOCl$. Braune Oktaeder (WEI., B.). — $3C_5H_5N + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + FeBr_3 + FeOBr$. Dunkelgranatrote Oktaeder (WEI., B.). — $3C_5H_5N + 3Fe(C_2H_3O_2)_3 + Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2$. Braungelbe Nadeln (WEI., B., *Z. anorg. Ch.* **80**, 442). — $C_5H_5N + Fe(C_2H_3O_2)_3 + FeO(OH)$. Dunkelrote Krystalle (WEI., G.). — $C_5H_5N + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + Fe(OH)_2(C_2H_3O_2) + H_2O$. Kupferrotes Pulver (WEI., B., *Z. anorg. Ch.* **80**, 446). — Acetat- und rhodanidhaltige Verbindungen mit Eisen(III)-acetylaceton s. o. — $3C_5H_5N + Fe(SCN)_3$. Dunkelgrüne Krystalle (BARBIERI, PAMPANINI, *R. A. L.* [5] **19** II, 593). Verändert sich langsam am Licht. Sehr leicht löslich in Aceton mit rotbrauner Farbe, schwerer in Alkohol, schwer in Äther mit roter Farbe, sehr schwer in Benzol mit violetter Farbe. — Verbindung mit methylxanthogensaurem Eisen $3C_5H_5N + Fe(C_2H_3OS_2)_3$. Goldgelbe Blättchen. Wird bei 70—80° schwarz; F: 88—90° (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 152). Ziemlich beständig an der Luft. — Verbindung mit äthylxanthogensaurem Eisen $3C_5H_5N + Fe(C_3H_5OS_2)_3$. Goldgelbe Blättchen (DU., *J. pr.* [2] **90**, 116).

Co $4C_5H_5N + CoF_2 + 3H_2O$. *B.* Aus der β-Form des Kobaltfluorid-tetrahydrats und Pyridin (COSTĂCHESCU, *C.* **1911** II, 747). Rote Krystalle. Gibt an der Luft Pyridin ab. Wird durch Alkohol zersetzt. — Im System Pyridin-Kobaltchlorid existiert zwischen —50,3° und +15° als feste Phase die Verbindung $6C_5H_5N + CoCl_2$, zwischen +15° und +70° die Verbindung $4C_5H_5N + CoCl_2$ *(S. 200)* und zwischen +70° und +90° die Verbindung $2C_5H_5N + CoCl_2$ *(S. 200)* (PEARCE, MOORE, *Am.* **50**, 223); die letzte Verbindung schmilzt zwischen 195° und 200° (P., M.). — $3C_5H_5N + CoSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$. Violettes Krystallpulver (SPACU, *C.* **1915** II, 349). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Säuren. Geht an der Luft in die folgende Verbindung über. — $2C_5H_5N + CoSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$. Rosa Krystallpulver. An der Luft beständig. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt beim Kochen mit Pyridin die vorangehende Verbindung. — $4C_5H_5N + CoS_4O_6$. Rotviolette Nadeln

(CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **24** I, 924). — $10C_5H_5N + 4Co(NO_2)_2 + CoO$ [1]). Orangerote Prismen (SCAGLIARINI, *R. A. L.* [5] **21** II, 154; *G.* **43** II, 460). Ziemlich leicht löslich in Aceton. — Verbindung mit einem Kobaltsalz des Brenzcatechins $2C_5H_5N + 5C_6H_6O_2 + 4CoC_6H_4O_2$. Fleischrote Nadeln (WEINLAND, DÖTTINGER, *Z. anorg. Ch.* **102**, 238). Schwer löslich in Wasser. — Verbindung mit Kobaltformiat $3C_5H_5N + Co(CHO_2)_2$. Blaßrosa Krystallpulver. F: 115° (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* **73**, 65). Löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform. Verliert Pyridin an der Luft. — Verbindung mit Kobaltpalmitat $2C_5H_5N + Co(C_{16}H_{31}O_2)_2$. Hellrote Tafeln. F: 64° (KOENIG, *Am. Soc.* **36**, 956). — Verbindung mit Kobaltstearat $2C_5H_5N + Co(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Hellrote Tafeln. F: 70,4° (KOE.). — Salz der Dioxalatotriamminkobaltisäure $C_5H_5N + H[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2] + 2H_2O$. Amorphes Pulver (WERNER, *A.* **406**, 276). — Hydroxoaquodiammindipyridinkobalt(III)-dithionat $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)]S_2O_6$ (*S. 202*). Magnetische Susceptibilität: ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **93**, 697. Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid zersetzt (DUBSKY, *J. pr.* [2] **90**, 105). — Dichlorotetrapyridinkobalt(III)-chlorid $[CoPy_4Cl_2]Cl + 6H_2O$ (*S. 202*). D: 1,399 (LORENZ, POSEN, *Z. anorg. Ch.* **96**, 221). Dichte des entwässerten Salzes: 1,461 (L., P.). Überführungszahlen und elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: L., P., *Z. anorg. Ch.* **96**, 86, 95. — Verbindung mit Oktammin-μ-amino-μ-nitro-dikobalt(III)-nitrat $C_5H_5N + [Co_2(NH_2 \cdot NO_2)(NH_3)_8](NO_3)_4$. Fleischfarbene Krystalle (WERNER, *A.* **375**, 56).

$4C_5H_5N + NiF_2 + 3H_2O$. *B.* Aus Nickelfluoridtetrahydrat und Pyridin auf dem *Ni*
Wasserbad (COSTĂCHESCU, *C.* **1911** II, 747). Azurblaue Krystalle. In Pyridin-Atmosphäre haltbar; gibt an der Luft Pyridin ab. — $10C_5H_5N + 2NiCl_2 + CdCl_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln (aus Pyridin) (SPACU, *C.* **1916** II, 579). Schwer löslich in Chloroform, Methanol und Aceton, unlöslich in Toluol und Xylol; leicht löslich in kaltem Wasser unter Zersetzung. Verliert an der Luft Pyridin. Wird durch Alkohol und Äther zersetzt. — $3C_5H_5N + NiI_2$. Gelbgrün, krystallinisch (EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3754). Geht in Gegenwart von Alkohol in eine krystallalkoholhaltige blaue Verbindung über, die auf Ton im Exsiccator den Alkohol wieder abspaltet. — $3C_5H_5N + NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$. Schwach grünlichblaues Pulver (SPACU, *C.* **1915** II, 349). An der Luft ziemlich beständig. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther und Pyridin. Löst sich leicht in verd. Säuren. Wird durch Alkohol und Methanol in der Siedehitze zersetzt. — $4C_5H_5N + NiS_4O_6$. Blaue Nadeln (CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **24** I, 924). — $4C_5H_5N + NiS_2O_8$. Hellblaue Nadeln (BARBIERI, CALZOLARI, *Z. anorg. Ch.* **71**, 353). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_5H_5N + Ni(NO_2)_2 + 2H_2O$. Grüne Krystalle (aus Alkohol + Pyridin) (SCAGLIARINI, *R. A. L.* [5] **21** II, 151; *G.* **43** II, 457). Zersetzt sich nach längerer Zeit an der Luft unter Entwicklung nitroser Gase. — Verbindung mit Nickelformiat $3C_5H_5N + Ni(CHO_2)_2$. Blaßgrünes Pulver (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* **73**, 64). Verfärbt sich bei ca. 200°. Unlöslich in Äther und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Nickelhydroxyd. Gibt an der Luft sehr langsam Pyridin ab. — Verbindung mit Nickelstearat $2C_5H_5N + Ni(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Bläulichgrüne Tafeln. F: 85,4° (KOENIG, *Am. Soc.* **36**, 954, 956). Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln: KOE. Absorptionsspektrum in Pyridin und in Tetrachlorkohlenstoff: KOE. — Verbindung mit methylxanthogensaurem Nickel $2C_5H_5N + Ni(C_2H_3OS_2)_2$. Blaßgrünes Krystallpulver. Verfärbt sich bei 100°; F: 107—108° (Zers.) (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 147). An der Luft wenig beständig. — Verbindung mit äthylxanthogensaurem Nickel $2C_5H_5N + Ni(C_3H_5OS_2)_2$. Grün. F: 124° (Zers.) (DU., *J. pr.* [2] **93**, 157).

$2C_5H_5N + 2HCl + RuCl_3$. Zerfließliche gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, *Ru*
KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 112). — $2C_5H_5N + 2HCl + RuCl_4$. Braune Nadeln (GU., *B.* **44**, 307). *Rh*
— $2C_5H_5N + 2HBr + RuBr_4$. Blauschwarze Nadeln (GU., *B.* **44**, 308). — $[RhPy_4Cl_2]OH$ *Pd*
$+ 2OsO_4$. *B.* Beim Vermischen einer alkal. Lösung von Osmiumtetroxyd mit einer kalt- *Os*
gesättigten Lösung von $[RhPy_4Cl_2]Cl$ (TSCHUGAJEW, *C. r.* **167**, 163). Gelbe Blättchen. — $[RhPy_3Cl(C_2O_4)]$. *B.* Aus Kaliumoxalat und $[RhPy_4Cl_2]Cl$ (TSCHU., *Bl.* [4] **25**, 234). Blaßgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_5H_5N + PdI_2$. Dunkelgelbes Krystallpulver (GU., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 167). — $2C_5H_5N + Pd(NO_3)_2$. Goldgelbe Krystallmasse (GU., FE.). — $2C_5H_5N + 2HCl + OsCl_4$. Tafeln (GU., *B.* **44**, 311). Rhombisch (LENK). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser und verd. Salzsäure (GU.). — $2C_5H_5N$ $2HBr + OsBr_4$. Dunkelrotbraune Blättchen (GU., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 330). Rhombisch.

Pentachloropyridiniridiate $Me_2[IrPyCl_5]$. *B.* Durch kurzes Kochen von Pyridin *Ir*
mit $Me_2[Ir(H_2O)Cl_5]$ oder mit $Me_3[IrCl_6]$ in Wasser (DELÉPINE, *C. r.* **152**, 1391; *Bl.* [4] **9**,

[1]) Konnte von LE BOUCHER, *An. Españ.* **24** [1926], 92 nicht erhalten werden.

711). Die Salze werden durch Chlor, Salpetersäure oder Königswasser zu Pentachloropyridiniridеaten Me[IrPyCl$_5$] oxydiert. Die Alkalisalze werden durch konz. Schwefelsäure bei 100° oder durch siedende Natriumsulfid-Lösung zersetzt. — $(NH_4)_2$[IrPyCl$_5$] + $2H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Wasser) (DE.). Verliert das Wasser bei 100° nur teilweise. — Na_2[IrPyCl$_5$] + aq. Rote Nadeln (DE.). Verwittert an der Luft und geht dabei in das Trihydrat über. — Na_2[IrPyCl$_5$] + $3H_2O$. Fahlrot (DE.). Das bei 100° vollständig entwässerte Salz zieht an der Luft $3H_2O$ an. — K_2[IrPyCl$_5$] + $3H_2O$. Granatrote Tafeln (aus Wasser) (DE.). Löslich in etwas mehr als 2 Tln. kaltem Wasser, leichter löslich in heißem Wasser. Geht beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 150—160° in Kaliumhexachloriridiat K_3[IrCl$_6$] über. — Ag_2[IrPyCl$_5$]. Gelblicher, amorpher Niederschlag (DE.). — $(AgNH_3)_2$[IrPyCl$_5$] + H_2O. Lachsfarbene Krystalle (aus Wasser) (DE.). Verliert an der Luft Ammoniak. — Hg_2[IrPyCl$_5$]. Gelber, amorpher Niederschlag (DE.). Unlöslich. Wird durch Salzsäure und Chloride rasch unter Bildung von Mercurochlorid zersetzt. — Tl_2[IrPyCl$_5$]. Fleischfarbene Nadeln (aus Wasser) (DE.). Löslich in 3250 Tln. Wasser bei 20°. Wird durch Salpetersäure violett gefärbt. — Pb[IrPyCl$_5$]. Orangegelbe Nadeln oder goldgelbe Tafeln (DE.). Löslich in 6000 Tln. Wasser bei 20°. Wird durch Schwefelsäure schwer zersetzt. ● ● — $(NH_4)_3$H[IrPy(OH)(SO$_4$)$_2$]$_2$ + $10H_2O$. *B.* Durch Kochen von Pyridin mit $(NH_4)_3$H[Ir(H$_2$O)(OH)(SO$_4$)$_2$]$_2$ (DE., *C. r.* **151**, 879). Grün. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser. — Die folgenden Salze gleichen in ihren Eigenschaften dem vorangehenden Ammoniumsalz: Na_4H_2[IrPy(OH)(SO$_4$)$_2$]$_3$ + $4^1/_2H_2O$; K_4H_2[IrPy(OH)(SO$_4$)$_2$]$_3$ + $6H_2O$; Ag_4H_2[IrPy(OH)(SO$_4$)$_2$]$_3$ + $3H_2O$ (DE.). — Ba_2H_2[IrPy(OH)(SO$_4$)$_2$]$_3$ + $9H_2O$. Grünlichgelb bis grasgrün. Sehr schwer löslich in Wasser (DE.). — $2C_5H_5N + IrCl_4$ *(S. 204)*. Zur Bildung vgl. GUTBIER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 341. — $2C_5H_5N + 2HCl + IrCl_4$ *(S. 204)*. Dunkelbraune Blättchen (GU., *Z. anorg. Ch.* **89**, 340). — ● Pentachloropyridiniridеate Me[IrPyCl$_5$]. *B.* Aus den Pentachloropyridiniridiaten Me_2[IrPyCl$_5$] (S. 65) durch Oxydation mit Chlor, Salpetersäure oder Königswasser (DE., *C. r.* **152**, 1392, 1589; *Bl.* [4] **9**, 713, 771). Bei der Umsetzung mit Mercurosalzen entsteht Mercuropentachloropyridiniridiat Hg_2[IrPyCl$_5$] (s. o.) (DE., *C. r.* **152**, 1590; *Bl.* [4] **9**, 774). Bei Einw. von Alkalien, Jodiden, Nitriten usw. bilden sich die entsprechenden Pentachloropyridiniridiate (DE.). Aus stark saurer Lösung zieht Amylalkohol die violette Säure aus (DE., *Bl.* [4] **9**, 775). Farbreaktionen der Alkalisalze mit organischen Basen: DE., *Bl.* [4] **9**, 775. — NH_4[IrPyCl$_5$]. Dunkelrote Krystalle (DE., *Bl.* [4] **9**, 778). Löslich bei 20° in 165 Tln. Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Na[IrPyCl$_5$] + aq. Dunkelrote Nadeln (DE., *Bl.* [4] **9**, 777). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — K[IrPyCl$_5$]. Violettrote Krystalle (DE.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Cs[IrPyCl$_5$]. Rote Krystalle (DE.). Löslich bei 15° in 3300 Tln. Wasser, unlöslich in Alkohol. — Rb[IrPyCl$_5$]. Dunkelbraune Krystalle (DE.). Löslich bei 15° in 1200 Tln. Wasser, kaum löslich in Alkohol. — Ag[IrPyCl$_5$]. Violette Nadeln (DE.). Unlöslich. Wird durch Wasser in Silberpentachloropyridiniridiat Ag_2[IrPyCl$_5$] übergeführt. — Tl[IrPyCl$_5$]. Violette Nadeln (DE.). Unlöslich. Wird durch Wasser in Thalliumpentachloropyridiniridiat übergeführt. — C_5H_5N + H[IrPyCl$_5$]. Schwarze Nadeln (DE.). Löst sich bei 18° in 1400 Tln. Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol. ● ●

Pt Tetrapyridinplatin(II)-chlorid [PtPy$_4$]Cl$_2$ + $3H_2O$ *(S. 204)*. D: 1,736; Dichte des entwässerten Salzes: 1,898 (LORENZ, POSEN, *Z. anorg. Ch.* **96**, 221). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: L., P., *Z. anorg. Ch.* **96**, 96. — trans-Dipyridindiamminplatin(II)-chlorid [PtPy$_2$(NH$_3$)$_2$]Cl$_2$ + H_2O *(S. 205)*. D: 2,117; Dichte des entwässerten Salzes: 2,139 (L., P., *Z. anorg. Ch.* **96**, 221). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 20°: L., P., *Z. anorg. Ch.* **96**, 95. — trans-Dihydroxylamindipyridinplatin(II)-chlorid [PtPy$_2$(NH$_2$·OH)$_2$]Cl$_2$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Pyridin mit trans-Dichlorodihydroxylaminplatin (TSCHUGAJEW, TSCHERNJAJEW, Ж. **51**, 229; *C.* **1923** III, 731; *Soc.* **113**, 895). Krystalle (aus Wasser). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure trans-Dichlorodipyridinplatin (s. u.). — [PtPy$_2$(NH$_2$·OH)$_2$]Cl$_2$ + PtCl$_2$. Hellrosa Prismen (TSCHU., TSCHERN.). — trans-Dichlorodipyridinplatin, „Platosopyridinchlorid" [PtPy$_2$Cl$_2$] *(S. 205)*. *B.* Aus der cis-Form und der trans-Form von Kaliumdichlorodisulfaminoplatinit K_2[Pt(SO$_3$NH$_2$)$_2$Cl$_2$] durch Einw. von Pyridin (KIRMREUTHER, *B.* **44**, 3118, 3119). — H[PtPy(NH$_3$)Cl(SO$_3$)] (?). *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Suspension von [PtPy(NH$_3$)Cl$_2$] (?) bei 100° (OSTROMYSSLENSKI, BERGMAN, Ж. **42**, 622; *B.* **43**, 2771). Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 173°. Monoklin-prismatisch (FERSMANN, *B.* **43**, 2772; *C.* **1913** I, 1661). — $2C_5H_5N$ + $2HCl + PtCl_4$ *(S. 206)*. Rotgelbe Nadeln. F: 262—264° (Zers.) (R. MEYER, TANZEN, *B.* **46**, 3196). — $2C_5H_5N + 2HBr + PtBr_4$. Rotbraune Krystalle. Schmilzt nicht unterhalb 270° (GUTBIER, *B.* **43**, 3232); zersetzt sich bei ca. 280° (WEINHAGEN, *H.* **105**, 253). Beim Erhitzen mit Wasser entsteht [PtPy$_2$Br$_4$]. — $2C_5H_5N + 2HI + PtI_4$. Roter Niederschlag (DATTA, *Soc.* **103**. 429). — [PtPy$_2$Br$_4$]. *B.* Beim Erhitzen der wäßr. Lösung von Pyridinbromoplatinat (WEI.). Gelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich. Verkohlt bei ca. 150°.

Salze und additionelle Verbindungen aus Pyridin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuches abgehandelt sind.

a) Verbindungen mit acyclischen und isocyclischen Stoffen.

Verbindung mit Kohlenstofftetrabromid $C_5H_5N + 2CBr_4$. Krystalle (aus Chloroform). Färbt sich bei 155° dunkel, schmilzt bei 218—220° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1594). D^{21}: 2,70. Dampfdruck und Dissoziationsdruck zwischen 26° und 212°: D., D. Wird durch Wasser unter Bildung von Pyridin-hydrobromid und Kohlendioxyd zersetzt. — Verbindungen mit Jodoform: $3C_5H_5N + CHI_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 183° (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1413). — $C_5H_5N + CHI_3$. *B.* Aus der Verbindung $3C_5H_5N + CHI_3$ durch Einw. von Luft-Feuchtigkeit (DEHN, C., *Am. Soc.* **34**, 1414). Gelbe Krystalle (aus Chloroform). Gibt mit Wasser Pyridin-hydrojodid, Jodoform und Jodsäure. — Verbindungen mit Phenol: $C_5H_5N + C_6H_6O$. F: ca. —9° (BRAMLEY, *Soc.* **109**, 475; HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* **39**, 1945). Bildet ein Eutektikum mit Pyridin bei —57° und 19,2 Mol-% Phenol, mit der Verbindung $C_5H_5N + 2C_6H_6O$ bei —10,8° und 53,7 Mol-% Phenol (BR.; vgl. H., SK.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Naphthalin: H., SK., *Am. Soc.* **39**, 1952, 1959; vgl. a. SK., BINMORE, *Am. Soc.* **40**, 1431. — $C_5H_5N + 2C_6H_6O$. F: ca. 6° (BR.), ca. 4° (H., SK.). Bildet Eutektika mit Phenol (bei —2,4° und 76,8 Mol-% Phenol) und mit der vorangehenden Verbindung (s. bei dieser) (BR.; vgl. a. H., SK.). — Verbindung mit 2-Chlor-phenol $C_5H_5N + C_6H_5OCl$. F: —21,6° (BR., *Soc.* **109**, 489). Bildet ein Eutektikum mit Pyridin bei —63,0° und 23,1 Mol-% 2-Chlor-phenol, mit 2-Chlor-phenol bei —36,9° und 66,1 Mol-% 2-Chlor-phenol. — Verbindung mit Pikrinsäure, Pyridinpikrat $C_5H_5N + C_6H_3O_7N_3$ *(S. 208)*. Wärmetönung der Bildung aus den Komponenten: VANZETTI, GAZZABIN, *R. A. L.* [5] **24** II, 529; *G.* **46** I, 147. F: 164°. — Verbindung mit o-Kresol $C_5H_5N + C_7H_8O$. F: 1,3° (BR., *Soc.* **109**, 476; vgl. HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* **39**, 1945). Bildet Eutektika mit Pyridin bei —51° und 11,9 Mol-% o-Kresol, mit o-Kresol bei —33,8° und 68,2 Mol-% o-Kresol (BR.; vgl. H., SK.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Naphthalin: H., SK. — Verbindungen mit p-Kresol: $C_5H_5N + C_7H_8O$. F: 2° (BR., *Soc.* **109**, 479; H., SK., *Am. Soc.* **39**, 1945). Bildet Eutektika mit Pyridin bei —50,8° und 12,8 Mol-% p-Kresol und mit der Verbindung $C_5H_5N + 2C_7H_8O$ bei —1,4° und 55 Mol-% p-Kresol (BR.; vgl. H., SK.). — $C_5H_5N + 2C_7H_8O$. F: 6,2° (BR.; vgl. H., SK.). Bildet Eutektika mit p-Kresol (bei —2,05° und 77 Mol-% p-Kresol) und mit der vorangehenden Verbindung (s. bei dieser) (BR.; vgl. H., SK.). — Verbindung mit 4-[p-Tolyl-sulfon]-phenyljodidchlorid (s. Ergw. Bd. VI, S. 208) $2C_5H_5N + C_{13}H_{11}O_2Cl_2IS$. *B.* Aus [4-Jod-phenyl]-p-tolyl-sulfon beim Chlorieren in wäßr. Pyridin-Lösung (WILLGERODT, PLOCKSTIES, *J. pr.* [2] **85**, 200). Amorphe Masse. Zersetzt sich bei 118—120°. — Verbindung mit 3.4.6-Trinitro-guajacol $C_5H_5N + C_7H_5O_8N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 194—195° (bei schnellem Erhitzen) (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* **113**, 654). — Verbindungen mit Metallbrenzcatechinaten s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Salz der Oxymethylphosphonsäure[1]) $C_5H_5N + CH_5O_4P$. Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (PAGE, *Soc.* **101**, 430). Gibt leicht Pyridin ab. — Verbindung mit Eisen(III)-acetylaceton s. S. 64. — Verbindung mit Resacetophenon $C_5H_5N + C_8H_8O_3$. Krystalle (PFEIFFER, *A.* **398**, 194). — Verbindung mit 2.4-Dioxy-benzophenon $C_5H_5N + C_{13}H_{10}O_3$. Tafeln. F: 58° (PF.). — Verbindung mit 2-Oxy-anthrachinon $C_5H_5N + C_{14}H_8O_3$. Orangegelbe Nadeln (PF., *A.* **398**, 190). — Verbindung mit Alizarin $C_5H_5N + C_{14}H_8O_4$. Orangefarbenes Pulver (PF., *A.* **398**, 190). — Verbindung mit einem basischen Zinnsalz des Alizarins $C_5H_5N + 2C_{14}H_8O_6Sn$. *B.* Durch Einw. von Pyridin und Wasser auf die Verbindung $C_{14}H_7O_4Cl_3Sn + 0,25C_6H_6$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 712) (PF., *A.* **398**, 179). Nicht ganz rein dargestellt. Orangerotes Pulver. Sehr leicht löslich in Pyridin, die Lösung ist orangefarben; schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser. Gibt mit verd. Salzsäure oder mit Kalilauge Alizarin. Einw. von Soda-Lösung und Ammoniak: PF. Färberisches Verhalten: PF. — Verbindung mit 1.7-Dioxy-anthrachinon $C_5H_5N + C_{14}H_8O_4$. Gelbe Nadeln. Verwittert an der Luft (PF., *A.* **398**, 193). — Verbindung mit 2.3-Dioxy-anthrachinon $C_5H_5N + C_{14}H_8O_4$. Bräunlichgelbe, goldglänzende Blättchen (PF., *A.* **398**, 191). — Verbindung mit 2.6-Dioxy-anthrachinon $C_5H_5N + C_{14}H_8O_4$. Gelbe Tafeln. Verwittert an der Luft unter Abgabe von Pyridin (PF., *A.* **398**, 192). — Verbindung mit 1.2.4-Trioxy-anthrachinon $C_5H_5N + C_{14}H_8O_5$. Dunkelrote Nadeln (PF., *A.* **398**, 193). — Verbindung mit 1.4.6-Trioxy-anthrachinon $C_5H_5N + C_{14}H_8O_5$ (DIMROTH, FICK, *A.* **411**, 329). — Verbindung mit 3.5.8-Trioxy-1-methyl-anthrachinon $C_5H_5N + C_{15}H_{10}O_5$ (D., F., *A.* **411**, 330). — Verbindung mit 4.5.7-Trioxy-2-methyl-anthrachinon (Frangulaemodin) $C_5H_5N + C_{15}H_{10}O_5$. Orangefarbene Nadeln (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 329).

1) Zur Bezeichnung „Phosphonsäure" vgl. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 425 Anm. 1.

Verbindungen mit Metallformiaten und Metallcyaniden s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Pyridinacetat. Kryoskopisches Verhalten von Pyridinacetat und von Gemischen mit Kaliumformiat und Anilinacetat in Eisessig: SSACHANOW, Ж. **48**, 369; *C.* **1924** I, 2409. — Verbindungen mit Metallacetaten, -chloracetaten, -trichloracetaten, -palmitaten und -stearaten s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Salz der Benzoesäure $C_5H_5N + C_7H_6O_2$. F: 43,7° (BASKOW, Ж. **46**, 1701; *C.* **1915** II, 149). Bildet Eutektika mit Pyridin bei 5 Mol-% Benzoesäure, mit Benzoesäure bei 42,8° und 55 Mol-% Benzoesäure. — Salze der 2-Nitro-benzoesäure: $C_5H_5N + C_7H_5O_4N$. Gelbe Tafeln. F: 46° (PFEIFFER, *B.* **47**, 1588). — $C_5H_5N + 2C_7H_5O_4N$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 75° (PF.). — Salze der 3-Nitro-benzoesäure: $C_5H_5N + C_7H_5O_4N$. Gelbliche Nadeln. F: 106° (PF.). — $C_5H_5N + 2C_7H_5O_4N$. Gelbliche Tafeln. F: 122° (PF.). — Salze der 4-Nitro-benzoesäure: $C_5H_5N + C_7H_5O_4N$. Gelbliche Blättchen. Sintert bei ca. 170°; F: 225° (PF.). — $C_5H_5N + 2C_7H_5O_4N$. Gelbliche Blättchen. F: 225° (PF.). — Salze der 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure: $C_5H_5N + C_7H_4O_4NCl$. Nadeln oder Prismen (aus Pyridin). F: ca. 114° (PF.). — $C_5H_5N + 2C_7H_4O_4NCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 129° (PF.). — Salze der 2.4-Dinitro-benzoesäure: $C_5H_5N + C_7H_4O_6N_2$. Gelbliche Nadeln. F: 115° (PF.). — $C_5H_5N + 2C_7H_4O_6N_2$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 141—142° (PF.). — Salze der 3.5-Dinitro-benzoesäure: $C_5H_5N + C_7H_4O_6N_2$. Gelbliche Nadeln. F: 162° (PF.). — $C_5H_5N + 2C_7H_4O_6N_2$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (PF.). — Salze des inaktiven Zimtsäuredichlorids: $C_5H_5N + C_9H_8O_2Cl_2$. Gelbliche Krystalle. F: 85° (PF.). — $C_5H_5N + 2C_9H_8O_2Cl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122° (PF.). — Salze des inaktiven Zimtsäuredibromids: $C_5H_5N + C_9H_8O_2Br_2$. Krystalle. F: 110° (PF.). — $C_5H_5N + 2C_9H_8O_2Br_2$ *(S. 208)*. Prismen (aus Alkohol). F: 138° (PF.). — Salz der α-Jod-zimtsäure $C_5H_5N + C_9H_7O_2I$ *(S. 208)*. F: 165° (JAMES, *Soc.* **103**, 1370). — $C_5H_5N + C_9H_7O_2I + I_2$. Rote Prismen. Zersetzt sich bei 110° (J.). — Oxalat $C_5H_5N + C_2H_2O_4$ *(S. 208)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (PF., *B.* **47**, 1590). — Verbindungen mit Metalloxalaten s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Salz der Malonsäure $C_5H_5N + 2C_3H_4O_4$. Nicht rein dargestellt. Tafeln. F: ca. 68° (PF.). — Salz der Bernsteinsäure $C_5H_5N + C_4H_6O_4$. Prismen und Tafeln. F: 65° (PF.). Verwittert an der Luft. — Salze der Mesodibrombernsteinsäure: $2C_5H_5N + C_4H_4O_4Br_2$. Pulver (PF.). Geht beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd in das folgende Salz über. — $C_5H_5N + C_4H_4O_4Br_2$ *(vgl. S. 208)*. Nadeln (aus Alkohol oder pyridinhaltigem Wasser). F: ca. 143° (Zers.) (PF., LANGENBERG, *B.* **43**, 2930). Schwer löslich in Benzol, Ligroin und Äther. Löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe, beim Kochen der Lösung tritt Zersetzung ein. — Salz der Maleinsäure $C_5H_5N + C_4H_4O_4$. Krystalle. F: 105° (LUTZ, *B.* **43**, 2638; vgl. a. PF., *B.* **47**, 1592). Gibt bei kurzem Erhitzen auf den Schmelzpunkt die inaktive Form des Betains des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyds (S. 79) (L.). — Salz der Brommaleinsäure $C_5H_5N + C_4H_3O_4Br$. Krystalle (aus Äther). F: ca. 94—100° (PF., LA., *B.* **43**, 2931). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe. — Salze der Fumarsäure: $2C_5H_5N + C_4H_4O_4$. Nadeln. Schmilzt bei ca. 105° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei ca. 115° unter Bläschenbildung klärt (PF., *B.* **47**, 1591). Verwittert an der Luft. — $C_5H_5N + C_4H_4O_4$ *(S. 208)*. Krystalle. Sintert bei ca. 125—130°; schmilzt bei ca. 188° (Zers.) (PF.). Verwittert an der Luft langsam. Löslich in Wasser. — Neutrales Salz der d-Camphersäure. $[\alpha]_D^{20}$: +25,9° (Alkohol; c = 5), + 27,1° (Alkohol; c = 2,5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228). — Saures Phthalat $C_5H_5N + C_8H_6O_4$. Nadeln. F: 86° (PF., *B.* **47**, 1592). — Saures Salz der Isophthalsäure $C_5H_5N + C_8H_6O_4$. Nadeln. Verwittert an der Luft unter Abgabe von Pyridin (PF., *B.* **47**, 1593). — Salz der Terephthalsäure $2C_5H_5N + C_8H_6O_4$. Prismen. Verwittert an der Luft unter Abgabe von Pyridin (PF.). — Verbindungen mit Metallrhodaniden s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Verbindungen mit Thioharnstoff: $C_5H_5N + 2CH_4N_2S + HCl$. *B.* Bei der Umsetzung von Thioharnstoff und Triphenylmethylchlorid in heißem Pyridin (E. v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 523). Prismen. F: 176°. — $C_5H_5N + 2CH_4N_2S + HI$. Nadeln. F: 157° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1989). — Verbindungen mit Metall-methyl- und -äthylxanthogenaten s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Salze der Salicylsäure: $C_5H_5N + C_7H_6O_3$. Tafeln und Prismen. F: ca. 60° (PF., *B.* **47**, 1587). — $C_5H_5N + 2C_7H_6O_3$. Bisweilen violettstichige Tafeln (aus Alkohol). F: ca. 89° (PF.). — Salze mit Metallverbindungen der Salicylsäure, m-Kresotinsäure und der Oxynaphthoesäuren s. bei den Verbindungen des Pyridins mit Metallsalzen und komplexen Säuren. — Salze der 4-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(2): $3C_5H_5N + 2C_{16}H_{13}O_5N$. Orangerote Krystallmasse (PF., *B.* **49**, 2438). — $C_5H_5N + C_{16}H_{13}O_5N$. Grünlichgelbe Nadeln (PF., *B.* **49**, 2438). — Salz der 2-Nitro-2'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4). Gelbe Nadeln (PF., *B.* **49**, 2432). — Salze der 2-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4): a) Gelbes Salz $C_5H_5N + C_{16}H_{13}O_5N$. Gelbe Nadeln (PF., *B.* **49**, 2435). Bei vorsichtigem Erhitzen auf 90—100°

entsteht die orangefarbene Form der Säure (Ergw. Bd. X, S. 162) (PF., *B.* **48**, 1801). — b) Orangegelbes Salz $C_5H_5N + C_{16}H_{13}O_5N$. Orangegelbe Nadeln (PF., *B.* **49**, 2435). Geht bei Berührung mit Pyridin allmählich in das gelbe Salz über (PF., *B.* **49**, 2436). — d-Tartrat $2C_5H_5N + C_4H_6O_6 + 1^1/_2H_2O$. Schuppen. F: 158° (HILDITCH, *Soc.* **99**, 229, 237). $[\alpha]_D^{20}$: +19,3° (Wasser; c = 5), +18,7° (Wasser; c = 2,5) (H.); $[\alpha]_D^{15}$: +19,2° (Wasser; c = 3) (CASALE, *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194). — Saures d-Tartrat $C_5H_5N + C_4H_6O_6$ *(S. 209)*. $[\alpha]_D^{15}$: +18,5° (Wasser; c = 2,3) (CA.). — Citrat. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 419. — Salz der Phenylbrenztraubensäure. *B.* Aus dem Monohydrat des Phenyl-oxymaleinsäureanhydrids (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 284) und Pyridin (BOUGAULT, *C. r.* **162**, 761). — Salz der Anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_5H_5N + C_{15}H_8O_4$. Prismen. Verliert beim Erhitzen auf ca. 100° quantitativ Pyridin (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 53). — Salze des Oxalylacetessigsäureäthylesters (Ergw. Bd. X, S. 412): $C_5H_5N + C_8H_8O_5$. *B.* Aus der α-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters und der äquimolekularen Menge Pyridin in feuchtem Essigester (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 287). Gelbliche Nadeln mit $3H_2O$. F: 55°; schmilzt wasserfrei bei ca. 98°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther. Zersetzt sich an der Luft. Liefert mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Äther die α-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters. — $C_5H_5N + C_{16}H_{14}O_9$. *B.* Aus dem vorangehenden Salz beim Kochen mit Alkohol (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 287). Beim Kochen der α-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters mit Pyridin und Alkohol (W., SCH.). Bei kurzem Kochen der β-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters mit 0,5 Mol Pyridin in Aceton (W., SCH.). Orangerote Prismen (aus Methanol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Gibt mit verd. Schwefelsäure die β-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters. — Salz des Rheins (Ergw. Bd. X, S. 510) $C_5H_5N + C_{15}H_8O_6$. Orangefarbene Nadeln (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 951); bräunlichgelbe Nadeln (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **253**, 328). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (OE., H.). — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure. $[\alpha]_D^{20}$: +31,4° (Chloroform; c = 5), +31,7° (Chloroform; c = 2,5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228).

Verbindung mit Diphenylcarbamidsäurechlorid $C_5H_5N + C_{13}H_{10}ONCl$ *(S. 209)* ist als N-Diphenylaminoformyl-pyridiniumchlorid (S. 78) eingeordnet worden. — Verbindung mit p-Nitroso-dimethylanilin $4C_5H_5N + C_8H_{10}ON_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: ca. 5° (KREMANN, WLK, *M.* **40**, 63, 76). Bildet ein Eutektikum mit p-Nitroso-dimethylanilin bei −0,5° und ca. 65 Gew.-% Pyridin. — Salz des 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-phenols (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 140). F: 145° (Zers.) (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* **22** [1913], 298). — Verbindung mit 5-Amino-1-benzylmercapto-anthrachinon $2C_5H_5N + C_{21}H_{15}O_2NS$. Grünliche, metallglänzende Nadeln (GATTERMANN, *A.* **393**, 169). — Salz der 2-Pikryl-amino-benzoesäure $C_5H_5N + 2C_{13}H_8O_8N_4$. Gelbrote Tafeln (CROCKER, MATTHEWS, *Soc.* **99**, 308). Verliert Pyridin beim Erhitzen. Unlöslich in Äther; wird durch Wasser, Methanol und Alkohol zersetzt. — Salz des [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilins] $C_5H_5N + C_{14}H_{15}O_3N_3S$. Orangegelbe Blättchen (aus Pyridin + Ligroin) (HANTZSCH, *B.* **46**, 1538). — Salz des Kongorots. Rote Krystallmasse (H., *B.* **48**, 165). — Verbindung mit Anthrachinon-diazohydroxylamid-(1) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 412) $C_5H_5N + C_{14}H_9O_3N_3$. Rote Blätter (GATTERMANN, EBERT, *B.* **49**, 2118).

Verbindungen mit Organozinnhalogeniden: $2C_5H_5N + (C_6H_5)_3SnCl$. Krystalle. F: 81—84° (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **71**, 119). Leicht löslich in Benzol, Pyridin, Alkohol und Äther. Verwittert an der Luft und über Phosphorpentoxyd unter Abgabe des Pyridins. — $2C_5H_5N + 2HCl + (C_6H_5)_3SnCl$. Blättchen. F: 169—170° (PF., *A.* **376**, 342). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. — $2C_5H_5N + (C_6H_5)_3SnBr$. Krystalle. F: 78—84° (PF., *Z. anorg. Ch.* **71**, 120). Leicht löslich in Pyridin, Benzol und Äther, löslich in Alkohol. Verwittert leicht unter Abspaltung von Pyridin. — $2C_5H_5N + 2HBr + (C_6H_5)_3SnBr$. Nadeln. Schmilzt bei 146—153°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 194° (PF., *A.* **376**, 342). Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, löslich in heißem Alkohol und Benzol. — $2C_5H_5N + (CH_3)_2SnCl_2$. Krystalle (aus Pyridin). F: 163° bis 164° (Zers.) (PF., *Z. anorg. Ch.* **71**, 109). Löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer löslich in Ligroin. — $2C_5H_5N + 2HCl + (CH_3)_2SnCl_2$. Nadeln. F: 143—144° (PF., *A.* **376**, 329). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + (CH_3)_2SnBr_2$. Krystalle. F: 172° (Zers.) (PF., *Z. anorg. Ch.* **71**, 111). Löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer löslich in Ligroin. — $2C_5H_5N + 2HBr + (CH_3)_2SnBr_2$. Blättchen. F: 108—112° (PF., *A.* **376**, 331). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + (CH_3)_2SnI_2$. Krystalle. F: 147° (Zers.) (PF., *Z. anorg. Ch.* **71**, 111). Färbt sich am Licht gelb. Löslich in Alkohol. — $2C_5H_5N + (C_2H_5)_2SnCl_2$ *(S. 209)*. Nadeln (aus Pyridin), Tafeln (aus Alkohol). F: 135° (PF., *Z. anorg. Ch.* **71**, 112). — $2C_5H_5N + 2HCl + (C_2H_5)_2SnCl_2$. Farblose Krystalle. F: 118—122° (PF., *A.* **376**, 332). Färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelblich. Leicht löslich in Wasser und

Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + 2HBr + (C_2H_5)_2SnBr_2$. Nadeln. F: 90—99° (PF., *A.* 376, 334). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + (C_2H_5\cdot CH_2)_2SnCl_2$. Nadeln. F: 114°. (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 113). Zersetzt sich allmählich an der Luft. Löslich in heißem Pyridin, Benzol, Alkohol und Chloroform. — $2C_5H_5N + 2HCl + (C_2H_5\cdot CH_2)_2SnCl_2$. Tafeln. F: ca. 114° (PF., *A.* 376, 335). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + (C_2H_5\cdot CH_2)_2SnBr_2$. Nadeln. F: 128° (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 114). Zersetzt sich allmählich an der Luft. Leicht löslich in heißem Pyridin, Benzol, Alkohol und Chloroform. — $2C_5H_5N + 2HBr + (C_2H_5\cdot CH_2)_2SnBr_2$. Farblose Blättchen. Verschiedene Präparate schmelzen zwischen 100° und 114° (PF., *A.* 376, 336). Färbt sich allmählich rosa. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + (C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SnCl_2$. Prismen. F: 65—66° (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 115). Löslich in Äther, Aceton und Alkohol. — $2C_5H_5N + (C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SnBr_2$. Krystalle. F: 77—78° (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 115). Löslich in Äther und Alkohol, schwerer löslich in Ligroin. — $4C_5H_5N + (C_6H_5)_2SnCl_2$. Tafeln. Zersetzt sich beim Erwärmen, schmilzt bei ca. 155—156° (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 116). Leicht löslich in heißem Pyridin, Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroin. Geht an der Luft, im Vakuum-Exsiccator sowie beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die folgende Verbindung über. — $2C_5H_5N + (C_6H_5)_2SnCl_2$. Nadeln. F: 151° (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 116). Luftbeständig. — $2C_5H_5N + 2HCl + (C_6H_5)_2SnCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (PF., *A.* 376, 337). Sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. — $4C_5H_5N + (C_6H_5)_2SnBr_2$. Tafeln (aus Pyridin). F: 160° (Zers.) (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 117). Löslich in Pyridin, Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin. Geht an der Luft sowie beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die folgende Verbindung über. — $2C_5H_5N + (C_6H_5)_2SnBr_2$. Nadeln. F: 155—161° (Zers.) (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 118). Luftbeständig. Addiert in einer Pyridin-Atmosphäre 2 Mol Pyridin. — $2C_5H_5N + 2HBr + (C_6H_5)_2SnBr_2$. Farbloses Krystallpulver. F: 195—201° (PF., *A.* 376, 338). Färbt sich allmählich rosa. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + (p\text{-}CH_3\cdot C_6H_4)_2SnBr_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 172—176° (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 118). — $2C_5H_5N + CH_3\cdot SnCl_3$. Krystalle (aus Pyridin) (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 106). Ist sehr beständig. Unlöslich in Äther, löslich in siedendem Alkohol, Pyridin und Wasser. — $2C_5H_5N + 2HCl + CH_3\cdot SnCl_3$. Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 200° und zersetzt sich bei höherer Temperatur (PF., *A.* 376, 324). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — $2C_5H_5N + CH_3\cdot SnBr_3$. Amorphes Pulver. Wird beim Erhitzen gelb und schmilzt bei ca. 203° (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 107). Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Pyridin, unlöslich in Äther. Nimmt mehr als 2 Mol Pyridin aus dem Dampf auf. — $2C_5H_5N + 2HBr + CH_3\cdot SnBr_3$. Gelbliche Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 165—172° (Zers.) (PF., *A.* 376, 326). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — $4C_5H_5N + CH_3\cdot SnI_3$. Gelbes Pulver (PF., *Z. anorg. Ch.* 71, 108). Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Addiert Pyridin aus dem Dampf.

Verbindungen mit Organobleihalogeniden: $4C_5H_5N + (C_6H_5)_2PbCl_2$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (PF., TRUSKIER, DISSELKAMP, *B.* 49, 2448). Verliert an der Luft Pyridin. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — $4C_5H_5N + (C_6H_5)_2PbBr_2$. Krystalle (PF., TR., D.). Haltbar in Pyridin-Atmosphäre. Zersetzt sich an der Luft. — $4C_5H_5N + (C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2$. Krystalle (PF., TR., D.). Gibt neben Calciumchlorid 2 Mol Pyridin ab.

Verbindung mit Methylmagnesiumjodid und Amyläther $2C_5H_5N + CH_3\cdot MgI + (C_5H_{11})_2O$ (?). Niederschlag (ZEREWITINOW, *Fr.* 50, 683).

b) Verbindungen mit heterocyclischen Stoffen.

Verbindung mit Euxanthon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 356) $C_5H_5N + C_{13}H_8O_4$. Gelbe Nadeln, die an der Luft allmählich verwittern (PFEIFFER, *A.* 398, 195). — Verbindungen mit Fluorescein (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 721): $3C_5H_5N + C_{20}H_{12}O_5$. Farblose Prismen oder Nadeln (O. FISCHER, HOFFMANN, *B.* 47, 1579); orangegelbe(?) Krystalle (aus Äther) (ODDO, VASSALLO, *G.* 42 II, 227). F: 95° (O., V.). Spaltet beim Aufbewahren oder bei der Einw. von Lösungsmitteln Pyridin ab (O., V.). — $2C_5H_5N + C_{20}H_{12}O_5$. Gelbe Krystalle (aus Benzol) (O., V.). Spaltet beim Erhitzen Pyridin ab. — Verbindung mit 2.4.6-Triphenyl-trimethylentrisulfon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 809) $C_5H_5N + C_{21}H_{18}O_6S_3$. Nadeln (FROMM, SCHULTIS, *B.* 56 [1923], 946).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Pyridin.

Verbindung $Na_3C_5H_8O_9NS_3$ [vielleicht Trinatriumsalz des Trischwefligsäureesters des 2.4.6-Trioxy-piperidins $C_5H_8N(O\cdot SO_2Na)_3$] *(S. 211)*. Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in wäßr. Lösung eine Verbindung $Na_2C_{11}H_{13}O_6N_3S_2 + 2H_2O$ (S. 71) (SCHENKEL, *B.* 43, 2600). Gibt mit p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Dicarbonat eine leicht lösliche Verbindung, die sich mit Alkali blutrot färbt.

Verbindung $Na_3C_{11}H_{13}O_9N_2S_3 + 2H_2O$ [vielleicht Trinatriumsalz des Trischwefligsäureesters des 1-Anilino-2.4.6-trioxy-piperidins $C_6H_5 \cdot NH \cdot NC_5H_7(O \cdot SO_2Na)_3$]. *B.* Durch Kochen einer wäßr. Lösung der vorangehenden Verbindung mit Phenylhydrazin (SCHENKEL, *B.* **43**, 2600). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 180°. Äußerst hygroskopisch. — Wird durch Alkali in der Wärme zersetzt. Beim Kochen mit Mineralsäuren entsteht ein rotes Harz.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$. *B.* Aus Benzalmalonsäuredichlorid und Pyridin in Petroläther (STAUDINGER, OTT, *B.* **44**, 1637). — Gelbliches Pulver. Schmilzt bei 95—100° unter Zersetzung. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Funktionelle Derivate des Pyridins.

Pyridin-hydroxymethylat, N-Methyl-pyridiniumhydroxyd $C_6H_9ON = C_5H_5N(CH_3) \cdot OH$ *(S. 213)*. *B.* Findet sich im Harn von Ziegen und Schweinen nach Verfütterung von Pyridinacetat (TOTANI, HOSHIAI, *H.* **68**, 83). Findet sich im Harn des Frosches nach subcutaner Injektion von Pyridinacetat (MAYEDA, OGATA, *H.* **89**, 251). Das Pikrat entsteht aus Pyridin und 2.4.6-Trinitro-anisol bei Zimmertemperatur (KOHN, GRAUER, *M.* **34**, 1753). — Absorptionsspektrum der Salze in verschiedenen Lösungsmitteln: HANTZSCH, *B.* **44**, 1818; **52**, 1538, 1550. — Überführung der Salze in N-Methyl-α-pyridon durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung: DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 432, 435; FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 690; durch elektrolytische Oxydation in Natronlauge mit Eisen-Elektroden in Gegenwart von Kaliumferricyanid: O. FISCHER, NEUNDLINGER, *B.* **46**, 2545; NEU., CHUR, *J. pr.* [2] **89**, 466; F., CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 363. — Das Chlorid wird vom tierischen Organismus nach Verfütterung oder Injektion unverändert ausgeschieden (KOHLRAUSCH, *Z. Biol.* **57**, 293). Physiologische Wirkung auf den tierischen Organismus: K., *Z. Biol.* **57**, 304. — Jodid $C_6H_8N \cdot I$. Löst sich in Acetylentetrachlorid und in Nitrobenzol mit gelber Farbe (HANTZSCH, *B.* **52**, 1547, 1551). Einw. von Silber und Sauerstoff auf eine Suspension in Nitrobenzol: CONE, *Am. Soc.* **34**, 1704. Läßt sich mit Silbernitrat unter Anwendung von Natriumchromat als Indicator titrieren (KIRPAL, BÜHN, *B.* **47**, 1085). — Nitrit $C_6H_8N \cdot NO_2$. Rötlichgelbe Flüssigkeit (NEOGI, *Soc.* **99**, 1600). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Pikrat $C_6H_8N \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln. F: 113—114° bezw. 109—110° (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 436), 107—110° (KOHN, GRAUER, *M.* **34**, 1753). Bei Zimmertemperatur lösen 100 Tle. Wasser 1 Tl., 100 Tle. Alkohol 0,4 Tle., 100 Tle. Äther 0,02 Tle. Pikrat (TOTANI, HOSHIAI, *H.* **68**, 85). — Verbindung des Jodids mit Thioharnstoff $C_6H_8N \cdot I + 2CH_4N_2S$. Prismen. F: 144° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1989).

Pyridin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-pyridiniumhydroxyd $C_7H_{11}ON = C_5H_5N(C_2H_5) \cdot OH$ *(S. 214)*. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit α-Chlor-propionsäure (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 53). Das Chlorid entsteht durch Einw. von Alkohol und p-Toluolsulfonsäurechlorid auf Pyridin (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 282). Das p-Toluolsulfonat entsteht aus Pyridin durch Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäureäthylester (F., L., *Soc.* **101**, 281). Das Pikrat erhält man durch Erhitzen von Pyridin mit Pikrinsäureäthyläther auf dem Wasserbad (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **91**, 329) oder mit Pikrinsäure und Orthoameisensäureäthylester auf 130—140° (v. W., *J. pr.* [2] **91**, 330). — Jodid $C_7H_{10}N \cdot I$. F: 90,5° (HANTZSCH, *B.* **52**, 1545). Färbt sich beim Erwärmen gelb. Lichtabsorption der Lösungen in Wasser und Chloroform: H., *B.* **52**, 1550, 1552, 1553. — Nitrit $C_7H_{10}N \cdot NO_2$. Gelbliche Flüssigkeit (NEOGI, *Soc.* **101**, 1611). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_7H_{10}N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 190° [1]) (Zers.) (v. W., WEINH.). — $C_7H_{10}N \cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus Aceton). F: 128—130° (F., L.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_7H_{10}N \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Flitter. F: 197° (v. W., *J. pr.* [2] **91**, 330), 223—224° (F., L.). — Pikrat $C_7H_{10}N \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 91° (v. W.). Leicht löslich in warmem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — p-Toluolsulfonat $C_7H_{10}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (F., L., *Soc.* **101**, 281). Löslich in Wasser.

N-[β-Chlor-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_7H_{10}ONCl = C_5H_5N(CH_2 \cdot CH_2Cl) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerem Erwärmen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von N-[β-Brom-äthyl]-pyridiniumbromid mit Silberchlorid (SCHMIDT, *Ar.* **251**, 204). Chlorid. Hygroskopischer Sirup. — $C_7H_9ClN \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. F: 135—136° (SCH., *Ar.* **251**, 205). Leicht löslich in siedendem Wasser. — $C_7H_9ClN \cdot Cl + HCl + 2AuCl_3 + C_5H_5N(?)$. Nadeln. F: 142—143° (SCH., *Ar.* **251**, 199). Leicht löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. — $C_7H_9ClN \cdot Cl + 2HCl + 3AuCl_3 + 2C_5H_5N(?)$. Krystalle. F: 155° (SCH., *Ar.* **251**, 199). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $2C_7H_9ClN \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 218° (Zers.) (SCH., *Ar.* **251**, 204). Schwer löslich in siedendem Wasser. — $C_7H_9ClN \cdot Cl + HCl + PtCl_4 + C_5H_5N$ (?). Rotgelbe Blättchen. F: 195° (SCH.,

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

Ar. **251**, 199). — $2C_7H_9ClN\cdot Cl + 4HCl + 3PtCl_4 + 4C_5H_5N$(?). Gelbbraune Krystalle. F: 180—181° (SCH., *Ar.* **251**, 199).

N-[β-Brom-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_7H_{10}ONBr = C_5H_5N(CH_2\cdot CH_2Br)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Äthylenbromid auf Pyridin (SCHMIDT, *Ar.* **251**, 200, 203). — Beim Behandeln des Bromids mit Silberchlorid in Wasser bei Zimmertemperatur erhält man N-[β-Brom-äthyl]-pyridiniumchlorid und N-[β-Chlor-äthyl]-pyridiniumchlorid, in der Wärme nur die letzte Verbindung (SCH., *Ar.* **251**, 197, 203). — Bromid $C_7H_9BrN\cdot Br$. Hygroskopische Krystalle. F: ca. 103°. Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol. — $C_7H_9BrN\cdot Cl + AuCl_3$. Rötlichgelbe Krystalle. F: 135—136°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $C_7H_9BrN\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln. F: 128°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $2C_7H_9BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 220° bis 221° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Nadeln. F: 128°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Pyridin-hydroxypropylat, N-Propyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{13}ON = C_5H_5N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$ (*S. 215*). *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen von Pyridin mit Propylbromid (DECKER, KAUFMANN. *J. pr.* [2] **84**, 436). — $2C_8H_{12}N\cdot Br + CdBr_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 117—118°. — $2C_8H_{12}N\cdot Cl + HgCl_2$. F: 82°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_8H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 196°.

Pyridin-hydroxyisobutylat, N-Isobutyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = C_5H_5N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot OH$ (*S. 215*). — $2C_9H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 220° (Zers.) (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 437). — Pikrat $C_9H_{14}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 114°.

Pyridin-hydroxyisoamylat, N-Isoamyl-pyridiniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = C_5H_5N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot OH$ (*S. 215*). — Jodid $C_{10}H_{16}N\cdot I$. Sehr hygroskopische Krystalle (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 438). — $2C_{10}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 200°. — Pikrat $C_{10}H_{16}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

N-Vinyl-pyridiniumhydroxyd („Pyridinneurin") $C_7H_9ON = C_5H_5N(CH:CH_2)\cdot OH$ (*S. 215*). *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von N-[β-Brom-äthyl]-pyridiniumbromid mit Silberoxyd auf dem Wasserbad (SCHMIDT, *Ar.* **251**, 206). — $C_7H_8N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 178°. — $2C_7H_8N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Tafeln (aus Wasser). F: 193° (Zers.).

Pyridin-hydroxyphenylat, N-Phenyl-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{11}ON = C_5H_5N(C_6H_5)\cdot OH$ (*S. 215*). *B.* Das Bromid entsteht aus bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-dianil durch Behandeln mit Wasserdampf (ISMAILSKI, Ж. **50**, 192; *C.* **1923** III, 1357). — Chlorid $C_{11}H_{10}N\cdot Cl + H_2O$. Krystalle. F: 104—105°. — Bromid $C_{11}H_{10}N\cdot Br$. F: 155°. Hygroskopisch. — $C_{11}H_{10}N\cdot Br + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 73—74°. — Jodid $C_{11}H_{10}N\cdot I$. Hellgelb. F: 207°. Schwer löslich in Wasser. Löst sich in Chloroform mit gelber Farbe. Absorptionsspektrum in Alkohol, Chloroform und Nitrobenzol: I., Ж. **47**, 80; *C.* **1916** I, 704. — Perchlorat $C_{11}H_{10}N\cdot ClO_4$. Farblose Blättchen. F: 214° (I., Ж. **50**, 194). Fluoresciert blau.

N-[3-Chlor-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONCl = C_5H_5N(C_6H_4Cl)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus dem Alkoholat des Glutacondialdehyd-bis-[3-chlor-anil]-hydrobromids (Ergw. Bd. XI/XII, S. 302) beim Erwärmen mit Nitrobenzol (KÖNIG, *J. pr.* [2] **83**, 414). — Bromid $C_{11}H_9ClN\cdot Br + H_2O$. Spieße (aus Alkohol + Äther). F: 87—89°. — Chloroaurat. Hellgelbe Krystalle. F: 182°. — Dichromat. Orangefarbene Blättchen. Verpufft bei 198°. — $C_{11}H_9ClN\cdot Cl + FeCl_3$. Schwefelgelbe Blätter. F: 127—128°. — Eisenbromid-Doppelsalz. Rotbraune Nadeln. F: 120°. — Chloroplatinat. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 191°. — Pikrat. Citronengelbe Nadeln. F: 137—138°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

N-[3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_7ONClBr_3 = C_5H_5N(C_6HClBr_3)\cdot OH$. *B.* Das Perbromid entsteht bei der Einw. von Brom auf das Alkoholat des Glutacondialdehyd-bis-[3-chlor-anil]-hydrobromids in Methanol oder Eisessig (KÖNIG, *J. pr.* [2] **83**, 415); aus dem Perbromid erhält man das Bromid durch Behandeln mit Aceton. — Bei der Einw. von Ammoniumcarbonat auf das Bromid entsteht eine Verbindung $C_{11}H_7ONClBr_3$ (S. 73). — Bromid $C_{11}H_6ClBr_3N\cdot Br + 2H_2O$. Schwach grüngelbe, irisierende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 275°. — Perbromid $C_{11}H_6ClBr_3N\cdot Br + Br_2$. Tafeln (aus Eisessig). F: 171°. — $C_{11}H_6ClBr_3N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelber krystalliner Niederschlag. F: 237°. — Eisenchlorid-Doppelsalz. Schwefelgelbe Blättchen. F: 154°. — Chloroplatinat. F: 233°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 170°.

Verbindung $C_{11}H_7ONClBr_3$ (vielleicht Glutacondialdehyd-mono-[3-chlor-2.4.6-tribrom-anil] bezw. desmotrope Formen oder 1-[3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenyl]-2-oxy-1.2-dihydro-pyridin). *B.* Beim Behandeln von N-[3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenyl]-pyridiniumbromid mit Ammoniumcarbonat in wäßr. Lösung (König, *J. pr.* [2] **83**, 417). — Blaßgelber Niederschlag. Wird am Licht dunkler. F: ca. 78° (Schwarzfärbung). Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — $C_{11}H_7ONClBr_3 + CH_3 \cdot OH$. Nadeln. F: 129°. — $C_{11}H_7ONClBr_3 + C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln. F: 122°. Färbt sich beim Erhitzen unter Abgabe des Alkohols gelb. Gibt mit Anilin und Salzsäure in alkoh. Lösung eine rotgelbe Färbung.

N-[2-Jod-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONI = C_5H_5N(C_6H_4I) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht, wenn man bromwasserstoffsaures Glutacondialdehyd-bis-[2-jod-anil] mit Nitrobenzol erhitzt (W. König, Habilitationsschrift [Dresden 1907], S. 87) oder mit Wasserdampf behandelt (Ismailski, Ж. **50**, 194; *C.* **1923** III, 1357). — Beim Behandeln des Bromids mit Silbersulfat und wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure $C_{11}H_8O_3NIS + C_2H_5 \cdot OH$ vom Schmelzpunkt 172,5°, die mit Bariumchlorid keinen Niederschlag gibt (I.). — Bromid $C_{11}H_9IN \cdot Br$. Hellgelb; schmilzt oberhalb 260° (I.). Farblose Tafeln (aus Alkohol); schmilzt oberhalb 265° (K.). — Jodid $C_{11}H_9IN \cdot I$. Braungelb. F: 255° (I.), 258° (K.). Die Lösungen in Chloroform und Essigsäureanhydrid sind gelb (I.). — Perchlorat $C_{11}H_9IN \cdot ClO_4$. F: 162° (I.). Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser mit hellgelber Farbe.

N-[3-Jod-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONI = C_5H_5N(C_6H_4I) \cdot OH$. *B.* Bildung des Bromids analog dem der vorangehenden Verbindung. — Bromid $C_{11}H_9IN \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 189° (bei langsamem Erhitzen) (Ismailski, Ж. **50**, 197; *C.* **1923** III, 1357). — Jodid $C_{11}H_9IN \cdot I$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 196—197°. — Perchlorat $C_{11}H_9IN \cdot ClO_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 146°.

N-[4-Jod-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONI = C_5H_5N(C_6H_4I) \cdot OH$. *B.* Bildung des Bromids analog N-[2-Jod-phenyl]-pyridiniumbromid. — Chlorid. Schmilzt oberhalb 260° (Ismailski, Ж. **50**, 195; *C.* **1923** III, 1357). — Bromid $C_{11}H_9IN \cdot Br + H_2O$. Gelbe und farblose Nadeln (aus Alkohol und Wasser) (I.). Schmilzt oberhalb 265° (W. König, Habilitationsschrift [Dresden 1907], S. 89). — Perchlorat. Blättchen. F: 213° (I.).

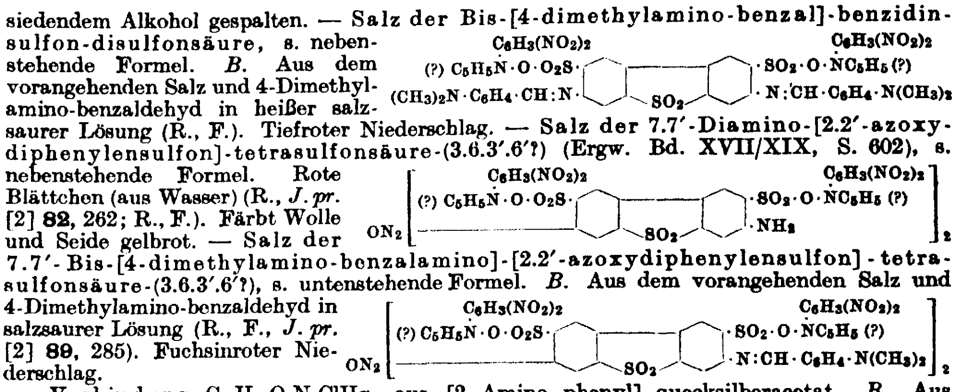
N-[2.4.6-Tribrom-3-jod-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_7ONBr_3I = C_5H_5N(C_6HBr_3I) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht durch Behandeln von bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-[3-jod-anil] mit überschüssigem Brom in Methanol und Kochen des entstandenen Perbromids mit Aceton (Ismailski, Ж. **50**, 197; *C.* **1923** III, 1357). — Bromid $C_{11}H_6Br_3IN \cdot Br$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_9O_5N_3 = C_5H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot OH$ (*S. 217*). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in verdünnter wäßriger Lösung 2.4-Dinitro-phenylmercaptan, in alkoh. Lösung 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylsulfid (Zincke, Weisspfenning, *J. pr.* [2] **85**, 212). Das Chlorid gibt mit Salzen des [4-Amino-phenyl]-quecksilberhydroxyds Salze des Glutacondialdehyd-bis-[4-hydroxymercuri-anils] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 577) bezw. eine Verbindung $C_{25}H_{22}O_6N_5ClHg_2$ (S. 74) (Reitzenstein, Stamm, *J. pr.* [2] **81**, 154, 157). Reaktion mit Bis-[6-amino-3-methyl-phenyl]-quecksilber s. bei diesem (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 561). — [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumsalz der Benzidin-disulfonsäure-(3.3') $\{C_5H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NH_2)-\}_2$. *B.* Aus 1 Mol Natriumsalz der Benzidin-disulfonsäure-(3.3') und 2 Mol N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in wäßr. Lösung (R., Fitzgerald, *J. pr.* [2] **89**, 287). Dunkelroter Niederschlag. Färbt Wolle und Seide scharlachrot. — Salz der 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') $\{C_5H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH =\}_2$. *B.* Analog dem vorangehenden Salz. Schwarzer krystalliner Niederschlag (R., F.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Salz der 4.4'-Bis-[4-dimethylamino-benzalamino]-stilben-disulfonsäure-(2.2') $\{C_5H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3[N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CH =\}_2$. *B.* Aus dem vorangehenden Salz und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (R., F.). — Salz des 4.4'-Bis-[3-sulfo-4-amino-phenyl]-azoxybenzols (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 393) $\{C_5H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot C_6H_4-\}_2N_2O$. Tiefrotes Pulver (R., F.). Färbt Wolle hellgelb, Seide goldgelb. — Salz des 3.3'-Disulfo-4.4'-bis-[2-sulfo-4-amino-styryl]-azoxybenzols (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 393), s. nebenstehende Formel. Tiefroter, nach dem Trocknen braunvioletter Niederschlag (R., F.). Löslich in heißem Wasser. Färbt Wolle hellgelb, Seide bräunlich. — Salz der Benzidinsulfon-disulfonsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 590), s. nebenstehende Formel. Tiefrote Blättchen (R., F., *J. pr.* [2] **89**, 281). Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser. Wird durch Anilin in

[$H_2N \cdot C_6H_3$—CH═CH—C_6H_3— (beide Ringe mit $C_5H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_2$)$]_2 N_2O$

$C_6H_3(NO_2)_2$ $C_6H_3(NO_2)_2$
(?) $C_5H_5\dot{N} \cdot O \cdot O_2S \cdot$ ⬡—⬡ $\cdot SO_2 \cdot O \cdot \dot{N}C_5H_5$ (?)
$H_2N \cdot$ ⬡ —SO_2— ⬡ $\cdot NH_2$

siedendem Alkohol gespalten. — Salz der Bis-[4-dimethylamino-benzal]-benzidin-sulfon-disulfonsäure, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem vorangehenden Salz und 4-Dimethyl-amino-benzaldehyd in heißer salzsaurer Lösung (R., F.). Tiefroter Niederschlag. — Salz der 7.7′-Diamino-[2.2′-azoxy-diphenylensulfon]-tetrasulfonsäure-(3.6.3′.6′?) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 602), s. nebenstehende Formel. Rote Blättchen (aus Wasser) (R., *J. pr.* [2] **82**, 262; R., F.). Färbt Wolle und Seide gelbrot. — Salz der 7.7′-Bis-[4-dimethylamino-benzalamino]-[2.2′-azoxydiphenylensulfon]-tetrasulfonsäure-(3.6.3′.6′?), s. untenstehende Formel. *B.* Aus dem vorangehenden Salz und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung (R., F., *J. pr.* [2] **89**, 285). Fuchsinroter Niederschlag.



Verbindung $C_{25}H_{22}O_6N_5ClHg_2$ aus [2-Amino-phenyl]-quecksilberacetat. *B.* Aus [2-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in Aceton (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 81). — Rotbraunes Pulver.

Verbindung $C_{25}H_{22}O_6N_5ClHg_2$ aus [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat. *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in siedendem Alkohol (REITZENSTEIN, STAMM, *J. pr.* [2] **81**, 154). — Brauner krystalliner Niederschlag. F: 244°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-[2.6-Dinitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_9O_5N_3 = C_5H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Pyridin und 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf dem Wasserbad (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 175). — Chlorid $C_{11}H_8O_4N_3 \cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Die wäßr. Lösung gibt mit Soda einen dunkelroten Niederschlag.

N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd, N-Pikryl-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_8O_7N_4 = C_5H_5N[C_6H_2(NO_2)_3] \cdot OH$ *(S. 217)*. Das Chlorid liefert beim Kochen mit Alkohol hauptsächlich N-Pikryl-pyridiniumpikrat und Pyridinpikrat, beim Kochen mit Eisessig hauptsächlich Pyridinpikrat (BUSCH, KÖGEL, *J. pr.* [2] **84**, 510). Das Chlorid wird durch Ammoniak oder Soda in wäßr. Lösung (ZINCKE, *J. pr.* [2] **85**, 219) oder durch alkoh. Kalilauge (B., K.) in Glutacondialdehyd-mono-[2.4.6-trinitro-anil] übergeführt. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Chlorid in wäßr. Lösung entsteht N-Pikryl-pyridiniumpikrat (Z.). Das Chlorid reagiert mit Anilin unter Bildung von Pikrylanilin, Pyridin-hydrochlorid (B., K.) und geringen Mengen salzsaurem Glutacondialdehyd-dianil (Z.). — Chlorid $C_{11}H_7O_6N_4 \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (B., K.), 128—129° (Zers.) (Z.). Monoklin (LENK, *J. pr.* [2] **84**, 510). Leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol (B., K.). Geht bei monatelangem Aufbewahren in N-Pikryl-pyridiniumpikrat über (B., K.). Verursacht auf der Haut ein Ekzem (B., K.). — Jodid $C_{11}H_7O_6N_4 \cdot I + H_2O$. Orangefarbene Blättchen. F: 155° (B., K.). Schwerer löslich als das Chlorid. — $2C_{11}H_7O_6N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle. F: 255° (Zers.) (Z.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_{11}H_7O_6N_4 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus N-Pikryl-pyridiniumchlorid und Natriumpikrat in alkoh. Lösung (B., K.). In geringer Menge beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Pikrylchlorid und Pyridin in Alkohol oder beim Kochen von N-Pikryl-pyridiniumchlorid in Alkohol (B., K.). Gelbe Nadeln oder braungelbe Prismen (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure), Blätter (aus Aceton). F: 223°. Zerfällt in siedendem Wasser in Pyridin und Pikrinsäure. — Verbindung des Chlorids mit Pikrylchlorid $C_{11}H_7O_6N_4 \cdot Cl + C_6H_2O_6N_3Cl$. *B.* Aus 1 Mol Pyridin und 2 Mol Pikrylchlorid in Alkohol (B., K.). Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Ziemlich beständig. Wird von kaltem Wasser oder von siedendem Alkohol in Pikrylchlorid und N-Pikryl-pyridiniumchlorid zerlegt.

N-[5-Jod-2-methyl-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{12}ONI = C_5H_5N(C_6H_3I \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln des Hydrobromids des Glutacondialdehyd-bis-[5-jod-2-methyl-anils] mit Wasserdampf (ISMAILSKI, Ж. **50**, 198; *C.* **1923** III, 1357). — Bromid $C_{12}H_{11}IN \cdot Br + H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Verliert das Wasser bei 137—140°; F: 243° (Zers.). — Jodid $C_{12}H_{11}IN \cdot I + H_2O$. Braungelbe Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. — Perchlorat. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 198—199°.

Pyridin-hydroxybenzylat, N-Benzyl-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}ON = C_5H_5N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$ *(S. 218)*. *B.* Das Chlorid entsteht aus Pyridin, Benzylalkohol und p-Toluolsulfonsäurechlorid (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 283) oder aus Pyridin und Phenylchloressigsäure auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 51). — $C_{12}H_{12}N \cdot Cl + AuCl_3$.

Nadeln (aus Wasser). F: 107—109° (v. WA., WEIN.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 86—89° (F., L.). — $2C_{12}H_{12}N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 219° (v. WA., WEIN.), 222° (F., L.).

N-[2-Nitro-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_5H_5N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$ *(S. 218)*. — Perchlorat $C_{12}H_{11}O_2N_2 \cdot ClO_4 + H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser). F: 154° (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 54). — $C_{12}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 145°. — $(C_{12}H_{11}O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallpulver (aus Wasser). F: 172°. — Chloroplatinat. Krystallpulver (aus Wasser). F: 223°; zersetzt sich bei 228°. — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 148°.

N-[3-Nitro-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_5H_5N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$ *(S. 218)*. — Perchlorat. Nadeln (aus Wasser). F: 142° (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 55). — $C_{12}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 117—119°. — $(C_{12}H_{11}O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallpulver (aus Wasser). F: 189° (Zers.). — Chloroplatinat. F: 213—215°. Schwer löslich. — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 142°.

N-[4-Nitro-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_5H_5N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$ *(S. 218)*. — Chlorid $C_{12}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl$. F: 204—207° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 667), 208° (Zers.) (GRAINGER, *Chem. N.* **126** [1923], 182). — Perchlorat. Nadeln (aus Wasser). F: 131° (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 55). — $C_{12}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 137° (v. WA., WEI.). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 171°.

N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{11}O_5N_3 = C_5H_5N[C_{10}H_5(NO_2)_2] \cdot OH$ *(S. 219)*. *B.* Das Chlorid entsteht neben dem 2.4-Dinitro-α-naphtholat aus Pyridin und 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin in siedendem Alkohol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 293). — Das Chlorid wird durch Wasser in Pyridin und 2.4-Dinitro-naphthol-(1) gespalten; durch Natriumacetat und Natriumnitrit wird die Spaltung stark beschleunigt (Z., K.). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-mercaptan und geringe Mengen Bis-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-disulfid, in alkoh. Lösung Bis-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-sulfid (Z., K.). Bei kurzer Einw. von Natronlauge oder besser alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf das Chlorid und Behandeln des blauvioletten Reaktionsprodukts mit wäßriger bezw. alkoholischer Salzsäure erhält man Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid], in alkoh. Lösung entstehen daneben geringe Mengen Äthyl-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-äther (Z., K.). Mit Ammoniak in verd. Methanol gibt das Chlorid Glutacondialdehyd-imid-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid], mit alkoh. Methylamin-Lösung analog Glutacondialdehyd-methylimid-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid], mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge Glutacondialdehyd-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid]-oxim (Z., K.). — Chlorid $C_{15}H_{10}O_4N_3 \cdot Cl$. Gelbliche Krystalle mit 1 $CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol), farblose Nadeln mit 1 $CH_3 \cdot CO_2H$ (aus Eisessig). F: ca. 140° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. — $2C_{15}H_{10}O_4N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle. Sintert bei ca. 220°, schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. — 2.4-Dinitro-α-naphtholat $C_{15}H_{10}O_4N_3 \cdot O \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. Rote Blättchen oder Nadeln. F: ca. 210° (Zers.) (Z., K.), 214° (BAYER & Co., D. R. P. 222130; *C.* **1910** I, 2040; *Frdl.* **9**, 1182). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löst sich in heißem Eisessig unter Spaltung, scheidet sich beim Erkalten der Lösung wieder aus (Z., K.). Liefert bei der Umsetzung mit 2-Methyl-indolin einen roten Farbstoff (B. & Co.).

N-β-Naphthyl-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{13}ON = C_5H_5N(C_{10}H_7) \cdot OH$ *(S. 219)*. *B.* Das Bromid entsteht beim Kochen des Hydrobromids des Glutacondialdehyd-bis-β-naphthylimids mit Wasser (ISMAILSKI, Ж. **50**, 204; *C.* **1923** III, 1357). — Chlorid $C_{15}H_{12}N \cdot Cl + C_2H_5 \cdot OH$. F: 100—103°. — Bromid $C_{15}H_{12}N \cdot Br$. F: 189°. Hygroskopisch. — $C_{15}H_{12}N \cdot Br + C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{15}H_{12}N \cdot I$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 201°. — Perchlorat. Blättchen. F: 192—193°. Fluoresciert.

N-Triphenylmethyl-pyridiniumhydroxyd, N-Triphenylcarbin-pyridiniumhydroxyd $C_{24}H_{21}ON = C_5H_5N[C(C_6H_5)_3] \cdot OH$ *(S. 220)*. — Chlorid $C_{24}H_{20}N \cdot Cl$. F: 171° (E. v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 523). Die Lösung in heißem Pyridin ist intensiv gelb. — Bromid $C_{24}H_{20}N \cdot Br$. Leicht löslich in Pyridin (HANTZSCH, K. H. MEYER, *B.* **43**, 337). Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Pyridin bei 25°: H., M.

N-[β-Oxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyd („Pyridinocholin") $C_7H_{11}O_2N = C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 220)*. *B.* Das Chlorid erhält man durch etwa 8-tägiges Erwärmen von

N-[β-Brom-äthyl]-pyridiniumbromid mit wäßr. Silbernitrat-Lösung auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (SCHMIDT, *Ar.* **251**, 205). — $C_7H_{10}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln oder Blättchen. F: 117°. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $C_7H_{10}ON\cdot Cl + 6HgCl_2$. Krystallpulver (aus verd. Quecksilberchlorid-Lösung). F: 188—190°. — $2C_7H_{10}ON\cdot Cl + PtCl_4$. F: 179°. Mäßig löslich in kaltem Wasser.

N-[2-Methoxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht aus bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-[2-methoxy-anil] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 112) durch Behandeln mit Wasserdampf (ISMAILSKI, Ж. **50**, 200; *C.* **1923** III, 1357). — Chlorid $C_{12}H_{12}ON\cdot Cl + H_2O$. Hellgelb. F: 137,5°. — Bromid $C_{12}H_{12}ON\cdot Br$. Krystalle. F: 125°; schmilzt nach dem Trocknen bei 150°. Sehr hygroskopisch. — Jodid $C_{12}H_{12}ON\cdot I$. Gelb. F: 153°. Wasserhaltige Krystalle schmelzen bei ca. 70°. — Perchlorat. Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform. — $C_{12}H_{12}ON\cdot O\cdot SO_3H + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 168°.

N-[2-Äthoxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{15}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-[2-äthoxy-anil] durch Behandlung mit Wasserdampf (ISMAILSKI, Ж. **50**, 204; *C.* **1923** III, 1357). — Bromid $C_{13}H_{14}ON\cdot Br$. F: 195—196°. — Jodid. Hellgelbe Nadeln. F: 186°.

N-[3-Methoxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht aus dem Hydrobromid des Glutacondialdehyd-bis-[3-methoxy-anils] durch Behandeln mit Wasserdampf (ISMAILSKI, Ж. **50**, 203; *C.* **1923** III, 1357). — Bromid $C_{12}H_{12}ON\cdot Br + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 81°; schmilzt wasserfrei bei 142°. Leicht löslich in Wasser. Hygroskopisch. — Jodid $C_{12}H_{12}ON\cdot I$. Hellgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt bei 65—70°, nach dem Trocknen bei 122—123°. — Perchlorat. F: 113—114°. Zeigt schwache Fluorescenz.

N-[4.6-Dinitro-3-mercapto-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_9O_5N_3S = C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot SH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus dem betainartigen Anhydrid (s. u.) durch Einw. von alkoh. Salzsäure (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] **85**, 215). — Chlorid. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure + Äther). — Chloroplatinat. Dunkelrote Krystalle.

Betainartiges Anhydrid des N-[4.6-Dinitro-3-mercapto-phenyl]-pyridiniumhydroxyds $C_{11}H_7O_4N_3S = C_5H_5\overset{+}{N}\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot\overset{-}{S}$. *B.* Aus N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumchlorid (S. 79) durch Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] **85**, 214). — Existiert in 2 Formen: orangegelbe Blättchen mit 1 H_2O und rote Blättchen. Beim Lösen in Salzsäure und Fällen mit Wasser erhält man aus der orangegelben die rote Form. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-[4-Methoxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 221)*. — Chlorid $C_{12}H_{12}ON\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 130° (ISMAILSKI, Ж. **50**, 202; *C.* **1923** III, 1357). Schwer löslich in Alkohol. Hygroskopisch. — Bromid $C_{12}H_{12}ON\cdot Br + C_2H_5\cdot OH(?)$ Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 123,5°. — Jodid $C_{12}H_{12}ON\cdot I$. Gelbliche Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 80°, schmilzt wasserfrei bei ca. 160°. Aus Essigsäureanhydrid erhält man je nach den Bedingungen gelbe Nadeln oder Tafeln. — Perchlorat. Tafeln (aus Alkohol). F: 154°. Fluoresciert.

N-[α-(3.4-Dimethoxy-phenyl)-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{19}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. — Chlorid $C_{15}H_{18}O_2N\cdot Cl$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 1¹-Chlor-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol mit Pyridin auf dem Wasserbad (MANNICH, *Ar.* **248**, 142). Krystalle.

N-Methoxymethyl-pyridiniumhydroxyd $C_7H_{11}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ *(vgl. S. 222)*. *B.* Das Bromid entsteht aus Pyridin und Bromdimethyläther in kalter ätherischer Lösung (KARVONEN, *C.* **1912** II, 1269). — Beim Erhitzen des Chlorids oder des Chloroplatinats mit Salzsäure oder konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erhält man die entsprechenden Salze des Pyridins (SCHMIDT, *Ar.* **251**, 194). — Chlorid $C_7H_{10}ON\cdot Cl$. Tafeln (aus Methanol + Äther). Erweicht oberhalb 70° (K., *C.* **1912** II, 1268). Sehr hygroskopisch. — Bromid $C_7H_{10}ON\cdot Br$. Sehr zerfließliche Krystalle (K.). Geht beim Schütteln der wäßr. Lösung mit frisch gefälltem Silberchlorid in das Chlorid über. — $2C_7H_{10}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 189° (K.).

N-Äthoxymethyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{13}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ *(vgl. S. 222)*. *B.* Das Bromid erhält man aus Pyridin und Brommethyl-äthyl-äther in kalter ätherischer Lösung (KARVONEN, *C.* **1912** II, 1269). — Chlorid $C_8H_{12}ON\cdot Cl$. Sehr zerfließ-

liche Tafeln (aus Methanol + Äther). Wird oberhalb 90° weich. — Bromid $C_8H_{12}ON \cdot Br$. Zerfließliche Krystalle. — Jodid $C_8H_{12}ON \cdot I$. Zerfließliche Tafeln (aus Methanol + Äther). F: etwa 100°. — $2C_8H_{12}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen. F: 182°.

N-Propyloxymethyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}O_2N = C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Chlorid $C_9H_{14}ON \cdot Cl$. Sehr zerfließliche Tafeln (aus Methanol + Äther). Erweicht bei ca. 45° (KARVONEN, *C.* **1912** II, 1269). — Bromid $C_9H_{14}ON \cdot Br$. Lamellen (aus Methanol + Äther). Erweicht bei etwa 45°. Sehr zerfließlich. — Jodid $C_9H_{14}ON \cdot I$. Krystalle. Erweicht bei etwa 45°. — $2C_9H_{14}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen. F: ca. 185°.

N.N'-Methylen-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{14}O_2N_2 = [C_5H_5N(OH)]_2CH_2$ *(S. 223)*. *B.* Zur Bildung des Jodids vgl. SCHMIDT, *Ar.* **251**, 186. — Chlorid $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 260°. — Jodid $C_{11}H_{12}N_2I_2 + H_2O$ (?). Tafeln (aus Wasser). F: 222—223° (Zers.). — $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 260°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + HgCl_2$. Tafeln. F: 124—126°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 4HgCl_2$. Nadeln (aus verdünnter salzsaurer Quecksilberchlorid-Lösung). F: 230°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Blättchen (aus Salzsäure). Schmilzt nicht unterhalb 260°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 230°. Schwer löslich in Wasser.

N-[β-Chlor-α-(β-chlor-propyloxy)-propyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{17}O_2NCl_2 = C_5H_5N(OH) \cdot CH(CHCl \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus α.β.β'-Trichlordipropyläther (Ergw. Bd. I, S. 334) und Pyridin in Chloroform (ODDO, CUSMANO, *G.* **41** II, 243). — Chloroplatinat $2C_{11}H_{16}OCl_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 187° (Zers.).

N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_4N = C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 225)*. Zersetzt sich bei 199° (MANNICH, HÜBNER, *C.* **1911** II, 693). Unlöslich in Äther, Chloroform und Petroläther. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Methanol oder Alkohol. — Chlorid $C_{13}H_{12}O_3N \cdot Cl$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 272°.

N-[3.4-Dimethoxy-phenacyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_4N = C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Das Bromid entsteht aus Pyridin und 4-Bromacetyl-veratrol in siedendem Alkohol (MANNICH, HÜBNER, *C.* **1911** II, 693). — Beim Erhitzen des Bromids mit konz. Salzsäure auf 140—150° entsteht N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-pyridiniumchlorid. — Bromid $C_{15}H_{16}O_3N \cdot Br$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 258°.

N-Acetyl-pyridiniumhydroxyd $C_7H_9O_2N = C_5H_5N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. — Chlorid $C_7H_8ON \cdot Cl$. *B.* Aus Pyridin und Acetylchlorid in absol. Äther (FREUDENBERG, PETERS, *B.* **52**, 1467; vgl. DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1408; DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B* **19**, 75) oder in Chloroform (FR., P., *B.* **52**, 1465). Krystalle. Kaum löslich in Chloroform (FR., P.). Wird durch Luftfeuchtigkeit zersetzt (FR., P.). Bei der Einw. von Alkohol entstehen Pyridinhydrochlorid und Essigester (FR., P.). Bei mehrstündiger Einw. von Chloroform tritt Zersetzung ein (FR., P.).

N.N'-Oxalyl-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{12}O_4N_2 = C_5H_5N(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_5H_5) \cdot OH$. — Dichlorid $C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_2$. *B.* Aus Oxalylchlorid und Pyridin in Chloroform (JONES, TASKER, *C.* **1909** I, 1856; ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* **37**, 2717; FREUDENBERG, PETERS, *B.* **52**, 1466). Gelbe Krystalle. Sehr hygroskopisch (FR., P.). Wird durch Wasser unter Bildung von Pyridin, Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt (J., T.; FR., P.). Wird durch Alkohol zersetzt (FR., P.).

N-[β-Chlor-α.β-bis-phenylimino-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{19}H_{16}ON_3Cl = C_5H_5N(OH) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CCl:N \cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid *(Hptw. Bd. XII, S. 291)* und Pyridin auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, *J. pr.* [2] **83**, 112). — Chlorid $C_{19}H_{15}ClN_3 \cdot Cl$. Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 203°.

N-[β-Chlor-α.β-bis-o-tolylimino-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{21}H_{20}ON_3Cl = C_5H_5N(OH) \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CCl:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Oxalsäure-bis-o-tolylimidchlorid und Pyridin in Toluol auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, *J. pr.* [2] **83**, 111). — Bei kurzem Erwärmen des Chlorids mit p-Toluidin in Alkohol erhält man das Hydrochlorid des Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimids; analog verläuft die Reaktion mit β-Naphthylamin. — Chlorid $C_{21}H_{19}ClN_3 \cdot Cl$. Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 180°. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei ca. 80°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Pyridin, unlöslich in Äther. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft sowie beim Kochen mit Wasser, Säuren und Basen. Löst sich in Schwefelsäure mit blutroter Farbe. — $2C_{21}H_{19}ClN_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 210—212°.

N - Diphenylaminoformyl - pyridiniumhydroxyd $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. Das Chlorid ist im *Hptw. Bd. XX, S. 209* als Verbindung von Pyridin mit Diphenylcarbamidsäurechlorid abgehandelt worden. — Das Chlorid liefert bei der Einw. von verd. Natronlauge bei 0° Diphenylcarbamidsäureanhydrid und das Mono-diphenylureid des Glutacondialdehyds (Ergw. Bd. XI/XII, S. 256) (Herzog, Budy, *B.* **44**, 1591). — Chlorid $C_{18}H_{15}ON_2\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 107° (v. Meyer, Nicolaus, *J. pr.* [2] **82**, 527). — Jodid. Nadeln. F: 182° (v. M., N.). — Chloroplatinat. Hellbraune Nadeln. Zersetzt sich bei 170° (v. M., N.). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. F: 161° (v. M., N.).

N.N'-Carbonyl-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CO\cdot N(C_5H_5)\cdot OH$. *B.* Das Dichlorid entsteht bei der Umsetzung von Pyridin mit Phosgen in Toluol (Morel, *Bl.* [3] **21**, 828), mit Kohlensäure-bis-trichlormethylester in Äther (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 109933; *C.* **1900** II, 460; *Frdl.* **5**, 730), mit Chlorameisensäuretrichlormethylester in Benzol (Ch. F. v. H.) oder mit Chlorameisensäurephenylester (Morel). — Das Dichlorid reagiert mit Alkoholen und Phenolen meist unter Bildung von Kohlensäureestern (Ch. F. v. H., D. R. P. 109933, 117346; *C.* **1900** II, 460; **1901** I, 429; *Frdl.* **5**, 730, 954; Bayer & Co., D. R. P. 117625; *C.* **1901** I, 428; *Frdl.* **6**, 1162); mit Benzylalkohol gibt es Benzylchlorid (Ch. F. v. H., D. R. P. 117346), mit Benzaldehyd Benzalchlorid (Ch. F. v. H.). Einw. von Salicylsäure auf das Dichlorid: Ch. F. v. H. — Dichlorid $C_{11}H_{10}ON_2Cl_2$. Citronengelbes Krystallpulver. Wird durch Wasser zersetzt.

Anhydrid des N - Carboxymethyl - pyridiniumhydroxyds, Pyridinbetain $C_7H_7O_2N = C_5H_5\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$ (*S. 226*). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure im Rohr auf 180° sowie beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 250° Pyridin (v. Walther, Weinhagen, *J. pr.* [2] **96**, 57). Liefert mit Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid gelbe Krystalle (Roeder, *B.* **46**, 3727).

N-[α-Carboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyd $C_8H_9O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit α.β-Dibrom-propionsäure, α-Bromacrylsäure, Brommaleinsäure oder Bromfumarsäure auf ca. 110° (Pfeiffer, Langenberg, *B.* **43**, 2935). Das Bromid entsteht ferner beim Erwärmen von Pyridin mit dl-Dibrombernsteinsäure auf 60—70° (Pf., *B.* **48**, 1057); mit Mesodibrombernsteinsäure entsteht das Bromid in geringer Menge, daneben entsteht das Betain des N-[α.β-Dicarboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyds (S. 79) (Pf., L.; Pf.). Das Bromid entsteht bei längerem Erwärmen von saurem mesodibrombernsteinsaurem Pyridin (S. 68) oder beim Erhitzen des Betains des N-[α.β-Dicarboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyds auf ca. 100—110° (Pf., L.). — Das Bromid entfärbt wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung sofort (Pf., L.). Wird die wäßr. Lösung des Bromids mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, so erhält man eine Lösung des entsprechenden Betains, die sich beim Eindampfen rot färbt (Pf., L.). Das Bromid gibt beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak oder Anilin eine rote Färbung; auch die Lösung in Kalilauge wird bald rot (Pf., L.). — Chlorid $C_8H_8O_2N\cdot Cl$. Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol). F: 195° (Zers.) (Pf., L.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Eisessig, kaum in Äther und Ligroin. — Bromid $C_8H_8O_2N\cdot Br$. Nadeln. F: 216° (Zers.) (Pf., L.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Äther und Ligroin. Löst sich in Soda-Lösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung. — $2C_8H_8O_2N\cdot Cl + PtCl_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 196° (Pf., L.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_8O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200° (Pf., L.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in organischen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_8H_8O_2N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 158° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol.

N-[4-Cyan-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{12}ON_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Das Chlorid erhält man aus 4-Chlormethyl-benzonitril und Pyridin bei 70—80° (BASF, D. R. P. 240835; *C.* **1911** II, 1843; *Frdl.* **10**, 140). — Chlorid $C_{13}H_{11}N_2\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

N - {α - [2 - Oxy - 3 - carbomethoxy - naphthyl - (1)] - benzyl} -pyridiniumhydroxyd $C_{24}H_{21}O_4N = C_5H_5N(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Pyridin und 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester in Benzol (Rosłav, *M.* **34**, 1514). — Beim Behandeln des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd oder mit Wasser entsteht 3-Oxy-4-[α-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester; bei der Einw. von Kalilauge erhält man außerdem geringe Mengen α.β-Diphenyl-α.β-bis-[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-äthan (Ergw. Bd. X, S. 283). — Chlorid $C_{24}H_{20}O_3N\cdot Cl$. Gelb, amorph. Zersetzt sich bei 162—163°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser mit hellgelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine schwache grüne, mit konz. Schwefelsäure eine schwache rote Färbung.

N-{4-Nitro-α-[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)] - benzyl} - pyridiniumhydroxyd $C_{24}H_{20}O_6N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid

entsteht aus Pyridin und 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester in heißem Benzol (SEIB, *M.* **34**, 1583). — Das Chlorid wird durch Wasser sowie durch feuchtes Silberoxyd in Pyridin und 3-Oxy-4-[4-nitro-α-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester gespalten; bei der Einw. von Kalilauge erhält man außerdem noch 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und geringe Mengen eines bei 211—213° schmelzenden Produkts. — Chlorid. Hellgelbe Täfelchen. F: 110°. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Die gelbe wäßrige Lösung trübt sich bald unter Zersetzung. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Grün umschlägt. Gibt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Betain des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyds $C_9H_9O_4N$ = $[C_5H_5\overset{+}{N}\cdot CH(CO\cdot\overset{-}{O})\cdot CH_2\cdot CO\cdot\overset{-\,+}{O}]H$. Inaktive Form *(S. 227)*. *B.* Aus Pyridin und Maleinsäure bei mehrwöchigem Aufbewahren in wäßriger, methylalkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung (LUTZ, *B.* **43**, 2638). Bei 15 Min. langem Erhitzen von saurem maleinsaurem Pyridin auf 105° (L.).

N-[α.β-Dicarboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyd $C_9H_9O_5N$ = $C_5H_5N(OH)\cdot C(CO_2H)$: $CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid bezw. Bromid erhält man aus dem Betain (s. u.) durch Einw. von konz. Salzsäure bezw. konz. Bromwasserstoffsäure (PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* **43**, 2933). — Durch Wasser werden die Salze wieder in das Betain übergeführt. — Chlorid $C_9H_8O_4N\cdot Cl$. Tafeln. Zersetzt sich bei 150°. — Bromid $C_9H_8O_4N\cdot Br$. Zerfließliche Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 170°.

Betain des N-[α.β-Dicarboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyds $C_9H_7O_4N$ = $[C_5H_5\overset{+}{N}\cdot C(CO\cdot\overset{-}{O}):CH\cdot CO\cdot\overset{-\,+}{O}]H$ *(S. 228)*. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther, Eisessig und Ligroin (PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* **43**, 2932). Leicht löslich in verd. Salzsäure; löst sich in Soda-Lösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Die Lösung in Kalilauge ist grünlichgelb und wird beim Kochen orangerot.

N.N'-Äthylen-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_5H_5)\cdot OH$ *(S. 228)*. *B.* Zur Bildung des Dibromids vgl. SCHMIDT, *Ar.* **251**, 196. — Dichlorid $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$. Krystallalkoholhaltige Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 260° (SCH., *Ar.* **251**, 201). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 260°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Schmilzt nicht unterhalb 260°. — Pikrat. Gelbe Blättchen. F: 246°. Schwer löslich in Wasser.

N-[4.6-Dinitro-3-amino-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_5N_4$ = $C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH_2$ *(S. 228)*. *B.* Das Chlorid entsteht bei kurzem Erwärmen von N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumchlorid mit Anilin in Alkohol (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] **85**, 208). — Das Chlorid gibt mit Natronlauge Glutacondialdehyd-mono-[4.6-dinitro-3-amino-anil] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 17). Beim Erwärmen des Chlorids mit Anilin auf dem Wasserbad entstehen Glutacondialdehyd-dianil und 4.6-Dinitro-phenylendiamin-(1.3), bei längerer Einw. von Anilin 4.6-Dinitro-phenylendiamin-(1.3) und N-Phenyl-pyridiniumchlorid.

N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{16}H_{14}O_6N_4$ = $C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(C_5H_5)\cdot OH$ *(S. 228)*. Das Dichlorid gibt bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung das betainartige Anhydrid $C_5H_5\overset{+}{N}\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot\overset{-}{S}$ (S. 76) (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] **85**, 211). Bei kurzem Erwärmen des Dichlorids mit Anilin in Alkohol entsteht N-[4.6-Dinitro-3-amino-phenyl]-pyridiniumchlorid (Z., W., *J. pr.* [2] **85**, 208). Mit Phenylhydrazin in warmem Alkohol gibt das Dichlorid N.N'-Bis-[ε-phenylhydrazono-γ-pentenyliden]-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 40) (Z., W., *J. pr.* [2] **85**, 210).

N-[4-Amino-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{14}ON_2$ = $C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 229)*. — $C_{12}H_{13}N_2\cdot Cl + HCl$. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 265314, 272975; *C.* **1913** II, 1531; **1914** I, 1617; *Frdl.* **11**, 407, 408.

N-{4.5-Methylendioxy-2-[β-(methyl-cyan-amino)-äthyl]-benzyl}-pyridiniumhydroxyd $C_{17}H_{19}O_3N_3$ = $H_2C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!C_6H_2[CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN]\cdot CH_2\cdot N(C_5H_5)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Methyl-[4.5-methylendioxy-2-brommethyl-β-phenäthyl]-cyanamid

(Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 771) und Pyridin in Chloroform (v. BRAUN, *B.* **49**, 2627). — Bromid $C_{17}H_{18}O_2N_3 \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 209°. Löslich in Wasser.

Benzolsulfonyl-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_3NS = C_5H_5N(OH) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Pyridin und Benzolsulfonsäurechlorid in wasserfreiem Äther in Stickstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre (SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2451; vgl. GEBAUER-FÜLNEGG, RIESENFELD, *M.* **47** [1926], 186, 195). — Chlorid $C_{11}H_{10}O_2SN \cdot Cl$. F: 110—112° (SCHW., D.; G.-F., R.). Liefert bei der Einw. von Alkohol benzolsulfonsaures Pyridin (G.-F., R.; vgl. jedoch SCHW., D.).

Substitutionsprodukte des Pyridins.

2-Fluor-pyridin C_5H_4NF, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Amylnitrit auf eine Lösung von 2-Amino-pyridin in 50%iger Fluorwasserstoffsäure unter Kühlung (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. **47**, 1575; *C.* **1916** II, 228). — Kp_{753}: 125,8° (korr.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. D_0^0: 1,1489; D_0^{20}: 1,1281. n_D^{20}: 1,4678. — $2C_5H_4NF + PtCl_4$. *B.* Durch Erhitzen des nachfolgenden Salzes auf 100° (T., R.). Rote Masse. — $2C_5H_4NF + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 145—153° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

2-Chlor-pyridin C_5H_4NCl, s. nebenstehende Formel (*S. 230*). *B.* {Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid .... (O. FISCHER, *B.* **31**, 611; **32**, 1298}; vgl. FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 690; STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 390). Beim Behandeln einer Lösung von 2-Amino-pyridin in konz. Salzsäure mit Natriumnitrit (MARCKWALD, *B.* **27**, 1322; TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. **47**, 1579; *C.* **1916** II, 228). — Kp: 167—168° (TSCH., R.), 170° (unkorr.) (FA., FU.). — Gibt beim Kochen mit Hydrazinhydrat 2-Hydrazino-pyridin (FA., FU.). Beim Erhitzen mit 1 Mol 2-Amino-phenol im Rohr auf 205° erhält man 2-[2-Oxy-anilino]-pyridin(?) (Syst. No. 3393) und geringe Mengen [2-Oxy-phenyl]-di-[pyridyl-(2)]-amin, beim Erhitzen mit 0,5 Mol 2-Amino-phenol und letztgenannte Verbindung (ST., DIE., *J. pr.* [2] **93**, 395; DIE., DEUERLEIN, *J. pr.* [2] **106** [1923], 41, 50). 2-Chlor-pyridin liefert beim Erhitzen mit o-Anisidin auf 210—215° das Hydrochlorid einer Verbindung $C_{12}H_{12}ON_2$ (s. u.), bei Gegenwart von Bariumoxyd 2-[2-Methoxy-anilino]-pyridin (Syst. No. 3393) (ST., DIE., *J. pr.* [2] **93**, 396; DIE., DEU., *J. pr.* [2] **106**, 49).

Verbindung $C_{12}H_{12}ON_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 159° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 397; DIE., DEUERLEIN, *J. pr.* [2] **106**, 49). Leicht löslich in Natronlauge. — $C_{12}H_{12}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 255°.

4-Chlor-pyridin C_5H_4NCl, s. nebenstehende Formel (*S. 231*). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 220—230° 4-Amino-pyridin (EMMERT, DORN, *B.* **48**, 691).

2.5-Dichlor-pyridin $C_5H_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MEYER, GRAF, *B.* **61** [1928], 2214. — *B.* Neben 2-Chlor-pyridin beim Erhitzen von N-Methyl-α-pyridon mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 200° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 391). — Stark süßlich riechende Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 59—60°. Ist schon bei Zimmertemperatur sehr flüchtig. — $C_5H_3NCl_2 + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

3.5-Dichlor-pyridin $C_5H_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 231*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2288.

2.3.5-Trichlor-pyridin $C_5H_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 231*). *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-3.5-dichlor-pyridon-(2) mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 371). — F: 50° (F., CH.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2289. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 210° (F., CH.).

3.4.5-Trichlor-pyridin $C_5H_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 232*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2290. — Geht beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° in 3.5-Dichlor-4-amino-pyridin über (SELL, *Soc.* **99**, 1683).

2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin C_5HNCl_4, s. nebenstehende Formel *(S. 232)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2291. — Liefert beim Kochen mit mäßig konzentrierter Natriummethylat-Lösung 3.5-Dichlor-2.4-dimethoxy-pyridin sowie geringere Mengen 3.5-Dichlor-4-oxy-2-methoxy-pyridin und 2.3.5-Trichlor-4-oxy-pyridin, beim Kochen mit konz. Natriummethylat-Lösung erhält man dagegen hauptsächlich 3.5-Dichlor-4-oxy-2-methoxy-pyridin neben Dimethyläther und sehr geringen Mengen 3.5-Dichlor-2.4-dimethoxy-pyridin, während beim Erhitzen von 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 200° bis 205° ausschließlich 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin entsteht (SELL, *Soc.* **101**, 1194, 1947).

Cl; Cl·, ·Cl; N, ·Cl

Pentachlorpyridin C_5NCl_5, s. nebenstehende Formel *(S. 232)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2291.

Cl; Cl·, ·Cl; Cl·, N, ·Cl

2-Brom-pyridin C_5H_4NBr, s. nebenstehende Formel *(S. 233)*. *B.* Beim Diazotieren von 2-Amino-pyridin mit Amylnitrit in 20%iger Bromwasserstoffsäure (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. **47**, 1578; *C.* **1916** II, 228). Beim Auflösen von Natrium-α-pyridindiazotat (Syst. No. 3449) in konz. Bromwasserstoffsäure (TSCH., Ж. **50**, 505; *C.* **1923** III, 1021).

N, ·Br

3-Brom-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-3-brom-pyridinium-hydroxyd C_6H_8ONBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Brom-pyridin und Methyljodid bei 100° (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 439). — Das Jodid gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung unter Kühlung ein öliges Produkt, das bei der Bromierung in essigsaurer Lösung 1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(2) liefert. — Jodid $C_6H_7BrN·I$. Gelbe, hygroskopische Nadeln. F: 146°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

·Br; N; CH_3, OH

2-Chlor-5-brom-pyridin C_5H_3NClBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 2-Chlor-5-amino-pyridin in Kupfer(I)-bromid-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, Ж. **50**, 479; *C.* **1923** III, 1020) oder von 5-Brom-2-amino-pyridin in salzsaurer Lösung (TSCH., TJASHELOWA, Ж. **50**, 487; *C.* **1923** III, 1021). — Charakteristisch riechende Blättchen (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 71°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Br·; N, ·Cl

2.5-Dibrom-pyridin $C_5H_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 233)*. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 5-Brom-2-amino-pyridin mit 40%iger Bromwasserstoffsäure (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50**, 489; *C.* **1923** III, 1021). — Scharf riechende Nadeln (durch Sublimation), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 94° bis 95°. Sehr flüchtig. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser.

Br·; N, ·Br

2.3.5-Tribrom-pyridin $C_5H_2NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(2) mit Phosphorpentabromid und Phosphortribromid im Rohr auf 150° (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 372). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 46°. Riecht bromoformähnlich. Schmeckt anfangs süßlich anisartig, dann sehr bitter. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in konz. Salzsäure. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 180° bis 200° 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin. — $2C_5H_2NBr_3 + HgCl_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 181—182°.

Br·, ·Br; N, ·Br

2-Jod-pyridin C_5H_4NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von Natrium-α-pyridindiazotat (Syst. No. 3449) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,52), anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. **47**, 1588; *C.* **1916** II, 229; TSCH., Ж. **50**, 505; *C.* **1923** III, 1021). Durch Diazotieren von 2-Amino-pyridin mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bei 0° und Einw. des Reaktionsgemisches auf eine siedende Lösung von Kaliumjodid in verd. Essigsäure (TSCH., RJ.). — Kp_{13}: 93° (TSCH., RJ.). D_4^0: 2,0039; D_4^{20}: 1,9735; n_D^{20}: 1,6366 (TSCH., RJ.). — $2C_5H_4NI + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus Wasser). F: 210° (Zers.) (TSCH., RJ.). — Pikrat $C_5H_4NI + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 119—120° (TSCH., RJ.).

N, ·I

3-Nitro-pyridin $C_5H_4O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch allmähliche Einw. einer Lösung von Kaliumnitrat in Salpetersäure (D: 1,5) auf ein auf 290° bis 300° erhitztes Gemisch von Pyridin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von

·NO_2; N

wenig metallischem Eisen (FRIEDL, *M.* **34**, 760; vgl. F., *B.* **45**, 428; KIRPAL, REITER, *B.* **58** [1925], 699). — Schwach riechende Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder verd. Alkohol). F: 41°; Kp: 216° (unkorr.) (F.). Ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig und ist mit Wasserdampf flüchtig (F., *M.* **34**, 761). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 3-Amino-pyridin (F., *B.* **45**, 429). Beim Kochen von 2 Mol 3-Nitro-pyridin mit 1 Mol arseniger Säure in 9 Mol Natronlauge erhält man 3.3'-Azoxypyridin (F., *M.* **34**, 763). Einw. von Natriummethylat: F., *M.* **34**, 763. — $C_5H_4O_2N_2$ + HCl. Blättchen. F: 154° (F., *M.* **34**, 761). — $C_5H_4O_2N_2 + H_2SO_4$. Hygroskopische Krystalle (F., *M.* **34**, 762). — $C_5H_4O_2N_2 + HNO_3$. Krystalle (aus verd. Salpetersäure). F: 150—151° (F., *B.* **45**, 429). — $2C_5H_4O_2N_2 + AgNO_3$. Nadeln. F: 175—176° (F., *M.* **34**, 763). — $C_5H_4O_2N_2$ + HCl + $AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 140° (F., *M.* **34**, 762). — $2C_5H_4O_2N_2$ + 2HCl + $PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich von 254° an (F., *M.* **34**, 762).

2-Chlor-3-nitro-pyridin $C_5H_3O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 3-Nitro-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, Ж. **50**, 476; *C.* **1923** III, 1020). — Nadeln (aus Wasser). F: 101—102°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Unlöslich in Natronlauge, löslich in starken Säuren.

6-Chlor-3-nitro-pyridin $C_5H_3O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 5-Nitro-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit in rauchender Salzsäure (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **46**, 1241; *C.* **1915** I, 1066). — Schwach riechende Nadeln (aus Wasser). F: 108—110°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in starken Säuren, unlöslich in Alkalilauge.

2. Stammkerne C_6H_7N.

1. ***2-Methyl-pyridin, α-Methyl-pyridin, α-Picolin*** C_6H_7N, s. nebenstehende Formel (*S. 234*). *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Überleiten von Acetylen und Ammoniak über Aluminiumoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd oberhalb 300° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **47**, 707; *C.* **1916** I, 920). In geringer Menge aus Paraldehyd und Acetamid im Rohr bei 280° (PICTET, STEHELIN, *C. r.* **162**, 877; *C.* **1916** II, 492).

F: —64° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 157), —69,9° (TIMMERMANS, *C.* **1921** III, 289). Kp_{760}: 128° ± 0,7° (T.). Dichte D_4^t zwischen —70° (unterkühlt) (1,036) und +126° (0,842) und Oberflächenspannung zwischen —70° (unterkühlt) (47,4 dyn/cm) und +126° (22,5 dyn/cm): J. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von α-Picolin-Dampf: PURVIS, *Soc.* **97**, 700; HERRMANN, *C.* **1919** III, 758; von α-Picolin in alkoh. Lösung: H. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. Einfluß von α-Picolin auf die optische Drehung und auf die Löslichkeit von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und auf die Geschwindigkeit der Abspaltung von Kohlendioxyd aus d-Camphocarbonsäure in 2-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 293. Zur Dissoziation in 80%igem Alkohol vgl. HÄGGLUND, *J. Chim. phys.* **10**, 220; *C.* **1911** II, 825.

α-Picolin liefert beim Hydrieren mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin α-Pipecolin (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1600). Verbindet sich bei Ausschluß von Luft mit Natrium zu einer blauschwarzen, selbstentzündlichen Verbindung, die auf 2 Mol α-Picolin 1 Atom Natrium enthält (EMMERT, *B.* **47**, 2599). Beim Erhitzen mit Natriumamid in Toluol oder Petroleum entsteht 6-Amino-2-methyl-pyridin (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1226; *C.* **1915** I, 1065; SEIDE, Ж. **50**, 536; *C.* **1923** III, 1022). Lagert mehr als 2 Mol Chlorwasserstoff an, ohne zu erstarren (EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 632). Verhalten von α-Picolin gegen Methyljodid in äther. Lösung im Sonnenlicht: DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1414. α-Picolin liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriumamid in Toluol auf 130° 6-Amino-2-methyl-pyridin, 6-Methylamino-2-methyl-pyridin und 6-Dimethylamino-2-methyl-pyridin (TSCH., SEIDE, Ж. **46**, 1227; *C.* **1915** I, 1065). Gibt bei 1½-stdg. Erhitzen mit Äthyljodid auf 280—300° 2-Methyl-6-äthyl-pyridin, 2-Methyl-4-äthyl-pyridin und 2-Methyl-4.6-diäthyl-pyridin (ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 228). Geschwindigkeit der Reaktion von α-Picolin mit Isopropylbromid, Isobutylbromid und Isoamylbromid in Isoamylalkohol bei ca. 92°: LONG, *Soc.* **99**, 2169. α-Picolin liefert mit 6—7 Tln. Acetanhydrid im Rohr bei 200—220° 1.3-Diacetyl-indolizin (Picolid; Syst. No. 3222) (SCHOLTZ, *B.* **45**, 739; SCH., FRAUDE, *B.* **46**, 1069; vgl. TSCH., STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1072); bei analoger Behandlung mit Propionsäureanhydrid entsteht 1-Methyl-3-propionyl-indolizin (Syst. No. 3184) (SCH., F., *B.* **46**, 1081; vgl. TSCH., ST., *B.* **62** [1929], 1071; **63** [1930], 470). Gibt bei längerem Erwärmen mit 1 Mol Chloressigsäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-1-carboxymethyl-pyridiniumchlorid (S. 84) (KIRPAL, *M.* **31**, 976). Liefert beim Stehenlassen mit l-Brombernsteinsäure in Alkohol die rechtsdrehende Form des Betains des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-α-picoliniumhydroxyds (S. 84); mit Maleinsäure entsteht unter den gleichen

Bedingungen die inaktive Form dieses Betains (S. 84) (LUTZ, Ж. 47, 1553; C. 1916 II, 216). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, J. biol. Chem. 17, 275.

Nitrat. Oberflächenspannung der 1 n-Lösungen in Wasser und in mit Nitrobenzol gesättigtem Wasser: v. EULER, Z. El. Ch. 23, 195. — Verbindung mit Natrium s. S. 82. — $C_6H_7N + HBr + CuBr$. Braune Krystalle (DATTA, SEN, Am. Soc. 39, 759). — $C_6H_7N + HBr + AgBr$. Hellgelber Niederschlag. F: 157°; wird beim Aufbewahren an der Luft tiefgelb (DA., S., Am. Soc. 39, 752). — $C_6H_7N + HBr + AuBr_3$. Blutrote und schwarze Krystalle (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, Z. anorg. Ch. 85, 394). — $2C_6H_7N + 2HI + CdI_2$ (DA., Am. Soc. 35, 951). — $C_6H_7N + HgCl_2$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 30°: RÂY, DHAR, Soc. 103, 6, 8. — $C_6H_7N + HBr + HgBr_2$. Nadeln. F: 88° (DEHN, Am. Soc. 34, 290). — $C_6H_7N + HCl + PbCl_2$. Krystallpulver (DA., S., Am. Soc. 39, 754). — $C_6H_7N + HBr + PbBr_2$. Weißer Niederschlag. Wird bei 100° gelb; F: 168—169° (Zers.) (DA., S.). — $2C_6H_7N + 2HCl + PbCl_4$. Hellgelbe Nadeln und Spieße (G., WISSMÜLLER, J. pr. [2] 90, 506). — $2C_6H_7N + 2HBr + SeBr_4$. Blaurote Krystalle (G., ENGEROFF, Z. anorg. Ch. 89, 312). Die wäßr. Lösung ist farblos. — $2C_6H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Prismen (G., FLURY, J. pr. [2] 86, 159). — $2C_6H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Rote Nadeln (G., FL.). — $C_6H_7N[Cr(H_2O)(NH_3)_2(SCN)_3]$. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (WERNER, B. 49, 1543). — $2C_6H_7N + 2HCl + RuCl_4$. Bronzeglänzende Blättchen (G., B. 44, 308). — $2C_6H_7N + 2HBr + RuBr_4$. Blauschwarze Nadeln. (G.) — $2C_6H_7N + PdI_2$. Graugelbes Krystallpulver (G., FELLNER, Z. anorg. Ch. 95, 167). — $2C_6H_7N + Pd(NO_3)_2$. Goldgelbes Krystallpulver (G., FE.). — $2C_6H_7N + 2HBr + PdBr_4$. Leicht zersetzliches, blauschwarzes Krystallpulver (G., FE.). — $2C_6H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Gelblichrote Blättchen (G., B. 44, 311). Rhombisch (LENK). Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, schwer in Alkohol. — $2C_6H_7N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Blättchen (G., MEHLER, Z. anorg. Ch. 89, 330). — $2C_6H_7N + IrCl_4$. Gelbes Pulver (G., Z. anorg. Ch. 89, 343). — $2C_6H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Tiefrote Krystalle (G., Z. anorg. Ch. 89, 342). — $2C_6H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Rote bis rotbraune Tafeln (G., B. 43, 3232). Rhombisch (LENK). F: 211—212° (unkorr.). — $2C_6H_7N + 2HI + PtI_4$. Schwarzer Niederschlag (DA., Am. Soc. 35, 1187). Löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe. — Verbindung mit Tetrabromkohlenstoff $C_6H_7N + 2CBr_4$. Nadeln (aus Chloroform). F: 214° (DEHN, DEWEY, Am. Soc. 33, 1596). — Pikrat $C_6H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 163° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. 46, 1226; C. 1915 I, 1065). — Acetat. Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem Alkohol: HÄGGLUND, J. Chim. phys. 10, 220; C. 1911 II, 825. — Salz der Maleinsäure $C_6H_7N + C_4H_4O_4$. B. Aus Maleinsäure und α-Picolin in absol. Äther (LUTZ, Ж. 47, 1552; C. 1916 II, 216). Krystalle. F: 76—77°. Geht beim Aufbewahren der Lösung in Methanol oder Alkohol bei Zimmertemperatur in das inakt. Betain des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-α-picoliniumhydroxyds (S. 84) über. — Salz der Salicylsäure. Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem Alkohol: HÄGGLUND, J. Chim. phys. 10, 220; C. 1911 II, 825. — Verbindung mit Benzolsulfochlorid $2C_6H_7N + C_6H_5O_2ClS$. Nadeln (SCHWARTZ, DEHN, Am. Soc. 39, 2452). — Salz der 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (Säure des Helianthins). Dunkelbraunrote Platten. Verfärbt sich bei 157°; F: 180° (STARK, DEHN, Am. Soc. 40, 1578).

Funktionelle Derivate des α-Picolins.

α-Picolin-hydroxymethylat, N-Methyl-α-picoliniumhydroxyd $C_7H_{11}ON = CH_3 \cdot C_5H_4N(CH_3) \cdot OH$ *(S. 237)*. Das Jodid gibt mit p-Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von Piperidin 1-Methyl-2-[4-dimethylamino-phenyliminomethyl]-pyridiniumjodid (KAUFMANN, VALLETTE, B. 45, 1739). — Nitrit $C_7H_{10}N \cdot NO_2$. Krystalle. Konnte nicht farblos erhalten werden; sehr hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (NEOGI, Soc. 99, 1601).

α-Picolin-hydroxybenzylat, N-Benzyl-α-picoliniumhydroxyd $C_{13}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_5H_4N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht aus α-Picolin und Phenylchloressigsäure auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, J. pr. [2] 96, 52). — Chlorid. Amorph. — $C_{13}H_{14}N \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 133—134°. — Dichromat. F: 129°. — $2C_{13}H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Fleischfarbene Krystalle (aus Wasser). F: 212—213°.

N-[2-Nitro-benzyl]-α-picoliniumhydroxyd $C_{13}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_5H_4N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$. — Chlorid $C_{13}H_{13}O_2N_2 \cdot Cl$. B. Aus α-Picolin und 2-Nitro-benzylchlorid auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, J. pr. [2] 96, 54). Schwach hygroskopisch. F: 115°. — $C_{13}H_{13}O_2N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 132—133°.

N-[3-Nitro-benzyl]-α-picoliniumhydroxyd $C_{13}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_5H_4N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$. — Chlorid $C_{13}H_{13}O_2N_2 \cdot Cl$. B. Aus α-Picolin und 3-Nitro-benzylchlorid auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, J. pr. [2] 96, 55). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 118°. — $C_{13}H_{13}O_2N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 159°.

N-[4-Nitro-benzyl]-α-picoliniumhydroxyd $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C_5H_4N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$. — Chlorid $C_{13}H_{13}O_2N_2 \cdot Cl$. *B.* Aus α-Picolin und 4-Nitro-benzylchlorid auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 56). Hygroskopisches Pulver (aus Alkohol + Äther). — $C_{13}H_{13}O_2N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 159°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 139—140°. — $2C_{13}H_{13}O_2N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 217°.

2-Methyl-1-carboxymethyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_5H_4N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerem Erwärmen äquimolekularer Mengen von α-Picolin und Chloressigsäure auf dem Wasserbad (KIRPAL, *M.* **31**, 976). — Chlorid. Krystalle. F: 188° (Zers.). — $2C_8H_{10}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen. F: 212° (Zers.).

α-Picolin-betain $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot C_5H_4\overset{+}{N} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Bei Einw. von Silberoxyd auf das vorangehende Chlorid (KIRPAL, *M.* **31**, 977). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). Wird bei 100° wasserfrei. Färbt sich oberhalb 100° dunkelbraun, zersetzt sich bei 162°. Hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol. Reagiert in wäßr. Lösung neutral.

Betain des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-α-picoliniumhydroxyds, „Anhydro-α-picolinbernsteinsäure" $C_{10}H_{11}O_4N = [CH_3 \cdot C_5H_4\overset{+}{N} \cdot CH(CO \cdot \overset{-}{O}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}]\overset{+}{H}$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 10 g l-Brombernsteinsäure und 14 g α-Picolin in 70 cm³ Alkohol (LUTZ, Ж. **47**, 1554; *C.* **1916** II, 216). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178° bis 179° (Zers.). $[\alpha]_D$: +19,6° (0,5 n-Salzsäure; c = 1).

b) Inaktive Form. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von 5 g Maleinsäure und 12 g α-Picolin oder einer Lösung von saurem maleinsaurem α-Picolin in Methanol oder Alkohol bei Zimmertemperatur (LUTZ, Ж. **47**, 1553; *C.* **1916** II, 216). Aus α-Picolin und dl-Brombernsteinsäure (L.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175—176° (Zers.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Substitutionsprodukte des α-Picolins.

6-Chlor-2-methyl-pyridin C_6H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von 6-Amino-2-methyl-pyridin in konz. Salzsäure (SEIDE, Ж. **50**, 539; *C.* **1923** III, 1022). — Süßlich riechende Flüssigkeit. Kp_{749}: 183,5—184°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — $2C_6H_6NCl + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. Wird bei 208° schwarz und zersetzt sich oberhalb 290°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

[Formel: Cl·(Pyridinring, N)·CH₃]

3.4.5.2¹.2¹.2¹-Hexachlor-2-methyl-pyridin, 3.4.5-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin C_6HNCl_6, s. nebenstehende Formel (*S. 238*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2292. — Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 125—130° 3.4.5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(2) (SELL, *Soc.* **87**, 802; **93**, 1994) und geringe Mengen 4.5(oder 3.4)-Dichlor-3(oder 5)-oxy-pyridin-carbonsäure-(2) (S., *Soc.* **99**, 1681). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad 3.5-Dichlor-4-oxy-pyridin-carbonsäure-(2) (S., *Soc.* **99**, 1682).

[Formel: Pyridinring mit Cl, Cl, Cl und CCl₃ neben N]

2. ***3-Methyl-pyridin, β-Methyl-pyridin, β-Picolin*** C_6H_7N, s. nebenstehende Formel (*S. 239*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: HERRMANN, *C.* **1919** III, 758. — Geschwindigkeit der Reaktion von β-Picolin mit Isopropylbromid, Isobutylbromid und Isoamylbromid in Isoamylalkohol bei ca. 92°: LONG, *Soc.* **99**, 2165. β-Picolin liefert beim Stehenlassen mit l-Brombernsteinsäure in Methanol die rechtsdrehende Form des Betains des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-β-picoliniumhydroxyds (S. 85); mit Maleinsäure oder dl-Brombernsteinsäure entsteht unter den gleichen Bedingungen die inaktive Form dieses Betains (S. 85) (LUTZ, Ж. **47**, 1556; *C.* **1916** II, 216).

[Formel: Pyridinring mit CH₃, N]

$C_6H_7N + HBr + AuBr_3$. Blaurote und schwarze Krystalle (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 395). — $2C_6H_7N + 2HCl + PbCl_4$. Hellgelbe Prismen (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 507). Rhombisch. — $2C_6H_7N + 2HBr + SeBr_4$. Dunkelrote Krystalle (G., ENGEROFF, *Z. anorg. Ch.* **89**, 312). Die wäßr. Lösung ist farblos. — $2C_6H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Blättchen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 178). Monoklin (WEINZIERL). — $2C_6H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Rotbraune Krystalle (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 192). Wahrscheinlich monoklin (WEINZIERL). — $2C_6H_7N + 2HCl + RuCl_3$. Schwarze Krystalle (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 112). — $2C_6H_7N + 2HCl + RuCl_4$. Schwarze Kryställchen (G., K.). — $2C_6H_7N + PdCl_2$. Citronengelbe Prismen (G., FELLNER,

Z. anorg. Ch. **95**, 162). Monoklin (?). — $2C_6H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Pleochroitische (grün und purpurn) Tafeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 144). Monoklin (?). — $2C_6H_7N + PdBr_2$. Gelbe Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 165). — $2C_6H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrote Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 154). Wahrscheinlich triklin. — $2C_6H_7N + 2HCl + PdCl_4$. Purpurrote Prismen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 149). Monoklin (?). — $2C_6H_7N + 2HBr + PdBr_4$. Braunschwarze Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 158). — $2C_6H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Pleochroitische (gelb und orange) Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 338). Monoklin. — $2C_6H_7N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraune Krystalle (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 331). — $2C_6H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Dunkelbraune oder schwarze Nadeln (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 350). — $2C_6H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Dunkelrote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 423). Regulär. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Salz der Maleinsäure $C_6H_7N + C_4H_4O_4$. *B.* Aus β-Picolin und Maleinsäure in absol. Äther (LUTZ, Ж. **47**, 1555; *C.* **1916** II, 216). Krystalle. Schmilzt unterhalb 80° und geht dabei in das inaktive Betain des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-β-picoliniumhydroxyds über.

Betain des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-β-picoliniumhydroxyds, „Anhydro-β-picolinbernsteinsäure" $C_{10}H_{11}O_4N = [CH_3\cdot C_5H_4\overset{+}{N}\cdot CH(CO\cdot\overset{-}{O})\cdot CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}]\overset{+}{H}$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 10 g l-Brombernsteinsäure und 14 g β-Picolin in 50 cm³ Methanol (LUTZ, Ж. **47**, 1556; *C.* **1916** II, 216). — Krystalle (aus verdünntem, etwas β-Picolin enthaltendem Alkohol). F: 175—177° (Zers.). $[\alpha]_D$: +4,8° (0,5n-Salzsäure; c = 2,1).

b) Inaktive Form. *B.* Durch Erhitzen des maleinsauren β-Picolins (s. o.) auf 80—90° (LUTZ, Ж. **47**, 1556; *C.* **1916** II, 216). Durch Stehenlassen von Maleinsäure mit 1—3 Mol β-Picolin in Alkohol (L.). Aus dl-Brombernsteinsäure und β-Picolin in Alkohol (L.). — Krystalle (aus verdünntem picolinhaltigem Alkohol). F: 178,5—179,5° (Zers.).

3. ***4-Methyl-pyridin, γ-Methyl-pyridin, γ-Picolin*** C_6H_7N, s. nebenstehende Formel *(S. 240)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Überleiten von Acetylen und Ammoniak über Aluminiumoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd oberhalb 300° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **47**, 707; *C.* **1916** I, 920). — Gibt bei 1-stündigem Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 280—300° 4-Methyl-2-äthyl-pyridin (ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 233).

3. Stammkerne C_7H_9N.

Lutidine. Über Salze aus „käuflichem Lutidin" vgl. GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 395; G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 178; G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 331; G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 350; G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 145; G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 424; G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 507.

1. ***2.3-Dimethyl-pyridin, α.β-Dimethyl-pyridin, α.β-Lutidin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel *(S. 243)*. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 2.3-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridins durch Destillation mit Zinkstaub (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 140). — Pyridinartig riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. — $C_7H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 162—164° [1]). — $C_7H_9N + HCl + 5HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 191—193°. — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 195° [1]). — Pikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 183—184°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

2. ***2.4-Dimethyl-pyridin, α.γ-Dimethyl-pyridin, α.γ-Lutidin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel *(S. 244)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **97**, 703. — α.γ-Lutidin gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Platin in Essigsäure α.γ-Lupetidin (S. 29) (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1601). Bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—220° entsteht 5-Methyl-1.3-diacetyl-indolizin (Methylpicolid; Syst. No. 3222) (SCHOLTZ, *B.* **45**, 746; *Ar.* **251**, 673; vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1072). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 275.

Um Salze des α.γ-Lutidins handelt es sich vielleicht bei den aus „käuflichem Lutidin" hergestellten Salzen, s. o.

Betain des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-α.γ-lutidiniumhydroxyds, „Anhydrolutidinbernsteinsäure" $C_{11}H_{13}O_4N = [(CH_3)_2C_5H_3\overset{+}{N}\cdot CH(CO\cdot\overset{-}{O})\cdot CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}]\overset{+}{H}$.

---

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 10 g l-Brombernsteinsäure und 16 g α.γ-Lutidin[1]) in 50 cm³ Alkohol (LUTZ, Ж. 47, 1557; *C.* 1916 II, 216). — Krystalle (aus verd. lutidinhaltigem Alkohol). F: 168—170° (Zers.). $[\alpha]_D$: +3,8° (0,08n-Salzsäure; c = 2,5).

b) Inaktive Form. *B.* Durch Stehenlassen von Maleinsäure und α.γ-Lutidin[1]) in Methanol oder Alkohol (LUTZ, Ж. 47, 1557; *C.* 1916 II, 216). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 172° (Zers.).

3. ***2.6-Dimethyl-pyridin, α.α'-Dimethyl-pyridin, α.α'-Lutidin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel *(S. 244)*. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4) durch Destillation mit gelöschtem Kalk (MUMM, HÜNEKE, *B.* 50, 1578). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Casein mit Methylal und Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad und nachfolgenden Destillieren des Reaktionsgemischs mit gebranntem Kalk (PICTET, CHOU, *B.* 49, 378; *C. r.* 162, 128). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* 97, 702. — α.α'-Lutidin liefert bei 22-stdg. Erhitzen mit Natriumamid und Toluol 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin und andere Produkte (TSCHITSCHIBABIN, Ж. 47, 836; *C.* 1916 I, 1032). Einw. von Acetylchlorid auf α.α'-Lutidin in äther. Lösung: DEHN, *Am. Soc.* 34, 1409. — $C_7H_9N + HCl + AuCl_3$. F: 124° (PI., CH.). — $C_7H_9N + HCl + HgCl_2$. F: 191,5° (HESS, WISSING, *B.* 48, 1908), 188° (PI., CH.). — Verbindung mit Tetrabromkohlenstoff. Vgl. hierüber DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* 33, 1596. — Pikrat. F: 168° (PI., CH.).

[Formel: CH_3·(Pyridinring, N)·CH_3]

4. ***3.5-Dimethyl-pyridin, β.β'-Dimethyl-pyridin, β.β'-Lutidin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel *(S. 246)*. Kp_{740}: 172—172,5° (ECKERT, LORIA, *M.* 38, 239). — Chlorostannat. F: 205°. — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Würfel (aus verd. Salzsäure). F: 250° (Zers.). — Pikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Essigester). F: 235—236°.

[Formel: CH_3·(Pyridinring, N)·CH_3]

5. ***2-Allyl-pyrrol, α-Allyl-pyrrol*** $C_7H_9N = \begin{matrix} HC & —— & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2 \end{matrix}$. *B.* Neben 2.5-Diallyl-pyrrol beim Behandeln von Pyrrolmagnesiumbromid (S. 38) mit Allylbromid in Äther (HESS, *B.* 46, 3127). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{24}: 82—83°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. D_4^{18}: 0,9376. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol, löslich in heißem Wasser. — Färbt sich an der Luft sehr schnell gelb und geht bald in eine rote amorphe Masse über. Gibt mit Pyrrolmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Äther 5-Allyl-pyrrol-carbonsäure-(2).

6. ***Base C_7H_9N aus Casein und Formaldehyd.*** Vgl. hierüber PICTET, CHOU, *B.* 49, 378; *C. r.* 162, 128.

4. Stammkerne $C_8H_{11}N$.

1. ***4-Methyl-2-äthyl-pyridin, γ-Methyl-α-äthyl-pyridin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von γ-Picolin und Äthyljodid im Rohr auf 280—300° (ECKERT, LORIA, *M.* 38, 233; vgl. dazu TSCHITSCHIBABIN, Ж. 54 [1924], 610; TSCH., MOSCHKIN, *J. pr.* [2] 107 [1924], 120). — Kp_{748}: 173° bis 175° (E., L.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Lutidinsäure (E., L.). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 94—96° (E., L.). — Chloroplatinat. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 239° (E., L.). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 115—116° (E., L.).

[Formel: CH_3 (4), Pyridinring, N, C_2H_5 (2)]

2. ***2-Methyl-5-äthyl-pyridin, α-Methyl-β'-äthyl-pyridin, Aldehydkollidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 248)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Überleiten von Acetylen und Ammoniak über Aluminiumoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd oberhalb 300° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. 47, 707; *C.* 1916 I, 920; TSCH., MOSCHKIN, Ж. 54 [1924], 620; *J. pr.* [2] 107 [1924], 117). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Paraldehyd mit Acetamid im Rohr auf 280° (PICTET, STEHELIN, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] 41, 473; *C. r.* 162, 877). — Die nachstehenden Salze wurden aus ungereinigtem Aldehydkollidin hergestellt: $C_8H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Bläulichrote Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* 85, 396). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PbCl_4$. Gelbe Prismen (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] 90, 507). Rhombisch. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* 86, 179). Tetragonal (WEINZIERL). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Hellrote Pyramiden (G., FL., *Z. anorg. Ch.* 86, 192). Rhombisch (WEINZIERL). — $2C_8H_{11}N + PdCl_2$. Gelbes Krystallpulver (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* 95, 163).

[Formel: C_2H_5·(Pyridinring, N)·CH_3]

[1]) Das α.γ-Lutidin war ein käufliches, geringe Mengen α.β'-Lutidin enthaltendes Präparat.

— $2C_8H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Pleochroitische (braun und gelb) Tafeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 145). Monoklin(?). — $2C_8H_{11}N + PdBr_2$. Dunkelgoldgelbe Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 166). — $C_8H_{11}N + HBr + PdBr_2$. Dunkelbraune Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 175). — $2C_8H_{11}N + PdI_2$. Braungelbe Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 167). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PdCl_4$. Rote Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 149). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PdBr_4$. Dunkle Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 158). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + OsCl_4$. Braune Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 338). Monoklin. — $2C_8H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Tafeln und Nadeln (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 331). Triklin. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + IrCl_4$. Schwarze Krystalle (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 351). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 424).

3. ***2-Methyl-6-äthyl-pyridin, α-Methyl-α'-äthyl-pyridin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 249*). *B.* {Neben 2-Methyl-4-äthyl-pyridin ... LADENBURG, *A.* **247**, 46}; ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 228). — Kp_{747}: 160°. — Chlorostannat. Krystalle. F: 206—207°. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 188—190° (Zers.).

[Formel: $C_2H_5 \cdot$ Pyridinring $\cdot CH_3$]

4. ***4-Methyl-3-äthyl-pyridin, γ-Methyl-β-äthyl-pyridin, β-Kollidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 250*). *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 2-Chlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin oder 2.6-Dichlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **2**, 348). — Kp_{12}: 76—77°. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 147° bis 148°.

[Formel: Pyridinring mit CH_3 und C_2H_5]

2-Chlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin $C_8H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 2.6-Dichlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin mit der 5-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Rohr auf 170—180° (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **2**, 347). — Nach Pyridin riechendes Öl. Kp_{12}: 110°. — Pikrat. F: ca. 110°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

[Formel: Pyridinring mit CH_3, C_2H_5, Cl]

2.6-Dichlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin $C_8H_9NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 2.6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin mit 2 Gewichtsteilen Phosphoroxychlorid auf 200—210° (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **2**, 346). — Stechend riechendes Öl. Kp_{12}: 140°. — Bei 3—4-stdg. Erhitzen mit der 5-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 170—180° im Rohr entsteht 2-Chlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin neben etwas β-Kollidin; bei 24-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht β-Kollidin als Hauptprodukt. — Ruft auf der Haut Entzündung hervor.

[Formel: Pyridinring mit CH_3, C_2H_5, Cl, Cl]

5. ***2.3.4-Trimethyl-pyridin, α.β.γ-Trimethyl-pyridin***[1] $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 250*). *V.* und *B.* Entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteeröl (ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 228, 243). — Kp_{739}: 182—183°. Flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 144°. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 211—212°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser.

[Formel: Pyridinring mit CH_3, CH_3, CH_3]

6. ***2.3.6-Trimethyl-pyridin, α.β.α'-Trimethyl-pyridin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *V.* und *B.* Entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteeröl (ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 228, 240). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{734}: 173—174°. Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.6). — Chloroaurat. Nadeln (aus Wasser). F: 106°. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Wird bei 210° schwarz; F: 250—252° (Zers.). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 143—144°.

[Formel: $CH_3 \cdot$ Pyridinring $\cdot CH_3$, CH_3]

7. ***2.4.6-Trimethyl-pyridin, α.γ.α'-Trimethyl-pyridin, symm. Kollidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 250*). *B.* In einer Ausbeute von 2—3% durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Mol Aceton und 1 Mol Acetamid im Rohr auf 250° (PICTET, STEHELIN, *C. r.* **162**, 876; *C.* **1916** II, 492). Aus 2.4.6-Trimethyl-pyroxoniumperchlorat beim Behandeln mit Ammoniak (BAEYER, PICCARD, *A.* **384**, 217). Beim Destillieren von 2.6-Dimethyl-4-jodmethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Kaliumhydroxyd (BENARY, *B.* **44**, 493). Durch trockne Destillation des Kaliumsalzes der 2.6-Dimethyl-4-propenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit gelöschtem Kalk (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, PAWLOWSKAJA, Ж. **45**, 943; *C.* **1913** II, 2107). —

[Formel: $CH_3 \cdot$ Pyridinring $\cdot CH_3$, CH_3]

[1]) *Vgl. Hptw. Bd. XX, S. 250 Anm.*

Kp: 171° (Eckert, Loria, *M.* **38**, 237), 170,5—171,5° (Gr.-Tr., P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: Purvis, *Soc.* **97**, 704. Einfluß von symm. Kollidin auf die optische Drehung und auf die Löslichkeit von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxyd-Abspaltung von d-Camphocarbonsäure in 2-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon: Bredig, *Z. El. Ch.* **24**, 293. — Liefert beim Hydrieren mit Wasserstoff und kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung 2.4.6-Trimethyl-piperidin (Skita, Brunner, *B.* **49**, 1601; Sk., Priv.-Mitt.). Gibt mit Benzophenon bei längerer Belichtung die Verbindung $C_{21}H_{21}ON$ (s. u.) (Paternò, *G.* **44** I, 251). — $C_8H_{11}N + HClO_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 243° bis 244° (Baeyer, Piccard), 233° (v. Walther, Weinhagen, *J. pr.* [2] **96**, 57). Leicht löslich in heißem Wasser (B., Pi.; v. W., W.). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. F: 112° (Pictet, Stehelin), 111—112° (Gr.-Tr., Pa.). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. F: 155—155,5° (Gr.-Tr., Pa.). — Verbindung mit Zinntetrachlorid. F: 273° (Eckert, Loria). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 220° (Gr.-Tr., Pa.). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 155° bis 156,5° (Baeyer, Piccard), 155° (Pictet, Stehelin). — Salz der Maleinsäure (aus käuflichem symm. Kollidin) $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4$. F: 103—104° (Lutz, Ж. **47**, 1559; *C.* **1916** II, 216).

Verbindung $C_{21}H_{21}ON$. *B.* Bei langdauernder Belichtung eines Gemisches aus symm. Kollidin und Benzophenon (Paternò, *G.* **44** I, 251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205—207°. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure zuerst rötlichgelb, dann grün; mit Salpetersäure entsteht eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von konz. Schwefelsäure erst grün, dann blutrot wird. — $2C_{21}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rötlicher Niederschlag.

Hydroxymethylat, 1.2.4.6-Tetramethyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_2N(CH_3)\cdot OH$. — Perchlorat $C_9H_{14}N\cdot ClO_4$. *B.* Man erwärmt 2.4.6-Trimethyl-pyridin mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad und behandelt das entstandene Jodmethylat mit Überchlorsäure (Baeyer, Piccard, *A.* **384**, 218). Aus 2.4.6-Trimethyl-pyroxoniumperchlorat beim Behandeln mit Methylamin-Lösung (B., P.). Prismen (aus Wasser). F: 206—207°.

1-p-Tolyl-2.4.6-trimethyl-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_2N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. — Perchlorat $C_{15}H_{18}N\cdot ClO_4$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-pyroxonium-perchlorat und p-Toluidin in siedendem Alkohol (Baeyer, Piccard, *A.* **384**, 219). Blättchen. F: 141° bis 142°. — Pikrat. Krystalle. Sehr schwer löslich.

Betain des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-2.4.6-trimethyl-pyridiniumhydroxyds, „Anhydrokollidinbernsteinsäure" $C_{12}H_{15}O_4N = [(CH_3)_3C_5H_2\overset{+}{N}\cdot CH(CO\cdot\overset{-}{O})\cdot CH_2\cdot CO\cdot O]\overset{+}{H}$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus l-Brombernsteinsäure und symm. Kollidin[1]) in Alkohol (Lutz, Ж. **47**, 1560; *C.* **1916** II, 216). — Krystalle. F: 168—169° (Zers.). $[\alpha]_D$: +4,2° (0,08n-Salzsäure; c = 1,2).

b) Inaktive Form. *B.* Aus Maleinsäure und symm. Kollidin[1]) in Alkohol (Lutz, Ж. **47**, 1559; *C.* **1916** II, 216). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 172—173°.

5. Stammkerne $C_9H_{13}N$.

1. ***3-Butyl-pyridin, β-Butyl-pyridin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 3-[δ-Methylamino-butyl]-pyridin beim Erhitzen von 3-[δ-Methylamino-α-butenyl]-pyridin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr erst auf 180° und dann auf 250—260° (Maass, Zablinski, *B.* **47**, 1168, 1171). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 205—208°. D_4^{20}: 0,9797. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Butyl-piperidin. — $C_9H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 126°. Stark hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 95°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 187—188° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 89—90°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

(Formel: Pyridinring mit $\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$ in 3-Stellung, N)

2. ***2.3.4.6-Tetramethyl-pyridin, α.β.γ.α'-Tetramethyl-pyridin*** $C_9H_{13}N$, Formel I.

(Formeln: I. Pyridinring mit CH_3, $\cdot CH_3$, $\cdot CH_3$, $CH_3\cdot$; II. Pyridinring mit CH_3, $Cl\cdot$, $\cdot CH_3$, $\cdot CH_3$, $CH_3\cdot$)

5-Chlor-2.3.4.6-tetramethyl-pyridin $C_9H_{12}NCl$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.4.5-Tetramethyl-2(oder 3)-dichlormethyl-pyrrolenin (S. 52) mit verd. Alkohol im Rohr auf 120°

[1]) Das symm. Kollidin war ein käufliches, ungereinigtes Präparat.

bis 160° (PLANCHER, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 715). — Riecht nach Chinolin. — Pikrat $C_9H_{12}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 152°.

6. **2-Methyl-4.6-diäthyl-pyridin, α-Methyl-γ.α'-diäthyl-pyridin** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen von α-Picolin mit Äthyljodid im Rohr auf 280—300° (ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 228, 231). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp: 200—210°. Unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6). — Chlorostannat. Krystalle. F: 222—223°. — Chloroplatinat. Rotgelbe Krystalle. F: 209°. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 82°.

C_2H_5 / $C_2H_5 \cdot$ N $\cdot CH_3$

E. Stammkerne $C_nH_{2n-7}N$.

1. Stammkerne C_8H_9N.

1. ***2-[α.γ-Butadienyl]-pyrrol*** $C_8H_9N = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von Indolizin (S. 120) mit Natrium und Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **45**, 745). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{754}: 198—199°. D_4^{20}: 1,0211. Fluoresciert schwach blau. Unlöslich in Säuren. — Bräunt sich allmählich an der Luft. Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure ein festes, rotes Produkt. — Gibt mit Pikrinsäure in Alkohol eine rote Färbung. — $C_8H_9N + 2HgCl_2$. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 90°.

2. ***C-Phenyl-äthylenimin, Styrolimin*** $C_8H_9N = H_2C\!<\!\underset{NH}{}\!>\!CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von β-Chlor-α-phenyl-äthylamin (GABRIEL, COLMAN, *B.* **47**, 1869) oder von β-Chlor-β-phenyl-äthylamin (WOLFHEIM, *B.* **47**, 1450) mit Wasser auf 50—70°. — Öl. Riecht nach Benzylamin. Ist mit Wasserdampf flüchtig (W.; G., C.). Löslich in Wasser (W.; G., C.). — Zieht an der Luft Kohlendioxyd an und zersetzt sich allmählich (W.). Gibt beim Eindampfen mit Salzsäure β-Chlor-β-phenyl-äthylamin, mit Bromwasserstoffsäure β-Brom-β-phenyl-äthylamin (W.). Bei Einw. von Salpetersäure bezw. schwefliger Säure erhält man salpetersaures bezw. schwefligsaures β-Oxy-β-phenyl-äthylamin (W.). — Pikrat $C_8H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: ca. 118—119° (W.).

3. ***2.3-Dihydro-indol, Indolin*** C_8H_9N, s. nebenstehende Formel (*S. 257*). *B.* Neben Oktahydroindol beim Hydrieren von Indol mit 1 Mol Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 779). Beim Kochen von N-Cyan-indolin (s. S. 90) mit 20%-iger Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **51**, 98). — Kp_{12}: 100—101° (W., J.). D_4^{20}: 1,069; n_D^{20}: 1,5923 (v. B., *B.* **45**, 1285). Schwer löslich in Wasser (v. B., SOBECKI, *B.* **44**, 2160). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Trimethylenchlorobromid Lilolidin (S. 131) (v. B., HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1219). — $C_8H_9N + HCl$. F: 219° (v. B., *B.* **45**, 1285). — Pikrat $C_8H_9N + C_6H_3O_7N_3$. F: 174° (v. B., S.).

CH_2 / CH_2 / NH

N-Methyl-indolin $C_9H_{11}N = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\\N(CH_3)\end{matrix}\!>\!CH_2$ (*S. 257*). *B.* Beim Behandeln von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin in Petroläther-Lösung mit Aluminiumchlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1643). Neben N.N-Dimethyl-2-äthyl-anilin und Dimethyl-β-phenäthyl-amin bei der Reduktion von N.N-Dimethyl-indoliniumchlorid mit Natriumamalgam in heißem Wasser (v. B., NEUMANN, *B.* **49**, 1285). — Gibt bei Einw. von Bromcyan N-Cyan-indolin, N.N-Dimethyl-indoliniumbromid und eine Verbindung, die beim Behandeln mit Dimethylamin Methyl-[2-(β-dimethylamino-äthyl)-phenyl]-cyanamid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 48) liefert (v. B., *B.* **51**, 97).

N.N-Dimethyl-indoliniumhydroxyd $C_{10}H_{15}ON = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\\N(CH_3)_2(OH)\end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von N-Methyl-indolin mit Methyljodid (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **49**, 1285). Das Bromid entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Bromcyan auf N-Methyl-indolin (v. B., *B.* **51**, 97). — Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in heißer wäßriger Lösung N-Methyl-indolin, N.N-Dimethyl-2-äthyl-anilin und Dimethyl-β-phenäthylamin (v. B., N.). — Bromid $C_{10}H_{14}N\cdot Br$. F: 195—197° (Zers.)

(v. B.). Schwer löslich in Alkohol. — Jodid $C_{10}H_{14}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 195° bis 196° (v. B., N.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (v. B., N.).

N-Benzoyl-indolin $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4<\overset{CH_2}{N(CO\cdot C_6H_5)}>CH_2$ *(S. 257).* Krystalle (aus Alkohol). F: 118° (v. Braun, Sobecki, *B.* **44**, 2160). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 135—140° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser 2-Benzamino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol.

Indolin-N-carbonsäurenitril, N-Cyan-indolin $C_9H_8N_2 = C_6H_4<\overset{CH_2}{N(CN)}>CH_2$. *B.* Bei Einw. von Bromcyan auf N-Methyl-indolin in Äther (v. Braun, *B.* **51**, 97). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{23}: 164—168°. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Indolin.

N-{ε-[Indolinyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-indoliniumhydroxyd $C_{21}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid. *B.* Beim Kochen von Dihydroindol mit N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in Alkohol (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 377). Rotes Pulver. F: 195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle rot (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 377).

C_6H_4—CH_2—CH_2—N(OH):CH·CH:CH·CH:CH·N—CH_2—H_2C—C_6H_4

N-Benzolsulfonyl-indolin $C_{14}H_{13}O_2NS = C_6H_4<\overset{CH_2}{N(SO_2\cdot C_6H_5)}>CH_2$. *B.* Aus Indolin und Benzolsulfochlorid in verd. Natronlauge (v. Braun, Sobecki, *B.* **44**, 2160). — Nadeln oder Tafeln. F: 131° (Willstätter, Jaquet, *B.* **51**, 779), 133° (v. B., S.). Schwer löslich in Alkohol (v. B., S.).

4. ***o-Xylylenimin, 1.3-Dihydro-isoindol, Isoindolin*** $C_8H_9N = C_6H_4<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>NH$ *(S. 258).* *B.* Aus Isoindolin-N-carbonsäureamid durch längeres Kochen mit Schwefelsäure oder besser durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160—170° (v. Braun, *B.* **43**, 1358). Durch Reduktion des Anhydrids der Benzaldoxim-carbonsäure-(2) $C_6H_4<\overset{CH:N}{\underset{CO\cdot O}{}}$ (Syst. No. 4279) mit Zinkstaub und Eisessig unterhalb 50° (Rose, Scott, *Am. Soc.* **39**, 276).

N-Methyl-isoindolin $C_9H_{11}N = C_6H_4<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>N\cdot CH_3$ *(S. 258).* *B.* Beim Behandeln von o-Xylylenbromid mit Methylamin in Benzol + Chloroform (v. Braun, Köhler, *B.* **51**, 103; vgl. v. B., *B.* **43**, 1359). — Hygroskopisches Öl; Kp_{13}: 81—82°; unlöslich in Äther (v. B., K.). Krystalle mit $3H_2O$; F: 45—46°; schwer löslich in Wasser und Äther (v. B., K.). Beim Behandeln des Trihydrats mit konz. Alkalien erhält man die wasserfreie Verbindung (v. B., K.). — Einw. von Bromcyan: v. B. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 126° (v. B., K.).

N.N-Dimethyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{10}H_{15}ON = C_6H_4<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>N(CH_3)_2\cdot OH$ *(S. 258).* *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von o-Xylylenbromid mit Dimethylamin in Benzol-Lösung (v. Braun, Köhler, *B.* **51**, 105). Das Chlorid erhält man beim Erwärmen von Dimethyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin mit rauchender Salzsäure auf 70° und kurzen Erhitzen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad (v. B., K., *B.* **51**, 106). — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck neben N-Methyl-isoindolin Dimethyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin. — Chlorid $C_{10}H_{14}N\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 198—200°. Löslich in Wasser. — Bromid $C_{10}H_{14}N\cdot Br$. F: 238—240°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

N-Äthyl-isoindolin $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>N\cdot C_2H_5$ *(S. 258).* Einw. von Bromcyan: v. Braun, *B.* **43**, 1359.

N-Methyl-N-äthyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_6H_4<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>N(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$ *(S. 258).* *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-isoindolin und Äthyljodid (v. Braun, Köhler, *B.* **51**, 104). — Die freie Base liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck N-Methyl-isoindolin und Methyl-äthyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin.

N-Propyl-isoindolin $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>N\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Dipropyl-isoindoliniumbromid mit Ammoniak auf 200° (Scholtz, Wolfrum, *B.* **43**, 2318). — Kp: 230—240°. — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbes Krystallpulver (aus Wasser). F: 192°.

N-Methyl-N-propyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. *B.* Aus N-Propyl-isoindolin und Methyljodid (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2318). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 150°.

N.N-Dipropyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{14}H_{23}ON$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot OH$. — Bromid $C_{14}H_{22}N\cdot Br$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und Dipropylamin in Chloroform (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2318). Tafeln (aus Aceton). F: 107°. Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° N-Propyl-isoindolin.

N-tert.-Butyl-isoindolin $C_{12}H_{17}N$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von o-Xylylenbromid mit tert.-Butylamin und alkoh. Kalilauge (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2310). — Blättchen. F: 42°. Kp_{13}: 125—130°. Leicht löslich in Alkohol.

N-Methyl-N-tert.-butyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N(CH_3)[C(CH_3)_3]\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von N-tert.-Butyl-isoindolin mit Methyljodid und Methanol auf 100° (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2310). Krystalle (aus Alkohol). F: 221°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Isoamyl-isoindolin $C_{13}H_{19}N$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von o-Xylylenbromid mit Isoamylamin in alkoh. Lösung (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 174). — Kp_{754}: 262—263°; Kp_{14}: 144—146°. D^0: 0,9503. — Ist gegen heißes Essigsäureanhydrid sehr beständig.

N.N-Diisoamyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{18}H_{31}ON$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N(C_5H_{11})_2\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus o-Xylylenbromid und Diisoamylamin in Alkohol (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2317). — Beim Erhitzen des Bromids mit Ammoniak auf 200° erhält man N.N'-Diisoamyl-o-xylylendiamin. — Bromid. Hygroskopische Krystallmasse. — Jodid $C_{18}H_{30}N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 139°.

N-Allyl-isoindolin $C_{11}H_{13}N$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und Allylamin in Chloroform + Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 1357). — Kp_{17}: 125° (geringe Zersetzung). — Färbt sich beim Aufbewahren gelbrot. Gibt beim Behandeln mit Bromcyan Allylbromid, N-Allyl-isoindolin-hydrobromid und N-Cyan-isoindolin.

N-Methyl-N-allyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{12}H_{17}ON$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{16}N\cdot I$. *B.* Aus N-Allyl-isoindolin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **43**, 1357). F: 131°.

N-δ-Pentenyl-isoindolin(?) $C_{13}H_{17}N$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2(?)$. *B.* Bei der Destillation von N.N-Pentamethylen-isoindoliniumhydroxyd unter gewöhnlichem Druck (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2315; vgl. v. BRAUN, *B.* **49**, 2638). — Kp_{12}: 140—150° (SCH., W.). — Entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in der Kälte.

N-Phenyl-isoindolin $C_{14}H_{13}N$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N\cdot C_6H_5$ *(S. 259)*. Gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung auf 125° 4.4'-Di-[isoindolinyl-(2)]-diphenylmethan (S. 93) (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2312). Liefert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von rauchender Salzsäure in der Kälte 4.4'-Di-[isoindolinyl-(2)]-triphenylmethan (S. 94); reagiert analog mit anderen aromatischen Aldehyden.

N-Methyl-N-phenyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{15}H_{17}ON$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{16}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-isoindolin mit Methyljodid und Methanol auf 100° (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2312). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 177°. Beim Behandeln mit Silberoxyd in Alkohol und Eindampfen der alkal. Reaktions-Lösung bildet sich N-Phenyl-isoindolin zurück.

N-Benzyl-isoindolin $C_{15}H_{15}N$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 259)*. Kp_{10}: 185° bis 186° (v. BRAUN, *B.* **43**, 1356). — Liefert bei Einw. von Bromcyan N.N-Dibenzyl-isoindoliniumbromid und geringere Mengen N-Cyan-isoindolin und Benzylbromid.

N.N-Dibenzyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{22}H_{23}ON$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$. — Bromid $C_{22}H_{22}N\cdot Br$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und Dibenzylamin in Chloroform

(SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2316). Als Hauptprodukt bei der Einw. von Bromcyan auf N-Benzyl-isoindolin (v. BRAUN, *B.* **43**, 1356). Krystalle (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser). F: 188° (SCH., W.), 220° (v. B.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Kalilauge unverändert ausgefällt (v. B.). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° N.N'-Dibenzyl-o-xylylendiamin (SCH., W.).

N-[2-Vinyl-benzyl]-isoindolin $C_{17}H_{17}N = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Destillation von N.N-o-Xylylen-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd (S. 100) unter 20 mm Druck (v. BRAUN, *B.* **49**, 2636). — F: 41°. Kp_{18}: 217—218° (geringe Zersetzung). — Hydrochlorid. F: 177°. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 121°.

N-Methyl-N-[2-vinyl-benzyl]-isoindoliniumhydroxyd $C_{18}H_{21}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{20}N\cdot I$. *B.* Aus N-[2-Vinyl-benzyl]-isoindolin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 2637). F: 175°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

N-[β-Vinyloxy-äthyl]-isoindolin $C_{12}H_{15}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Destillation von N.N-o-Xylylen-morpholiniumhydroxyd $C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N(OH)<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>O$ (Syst. No. 4190) unter vermindertem Druck (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 264). — Kp_{12}: 176—180°. — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung sofort. — Pikrat $C_{12}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

N-Methyl-N-[β-vinyloxy-äthyl]-isoindoliniumhydroxyd $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH:CH_2$. — Jodid $C_{13}H_{18}ON\cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 264). Krystalle (aus Alkohol). F: 129°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

N.N-Tetramethylen-isoindoliniumhydroxyd, N.N-o-Xylylen-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{12}H_{17}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N(OH)<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}$. — Bromid $C_{12}H_{16}N\cdot Br$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und Pyrrolidin (v. BRAUN, *B.* **49**, 2640). Hygroskopische Krystalle. F: 165—166°. Leicht löslich in Alkohol.

N.N-Pentamethylen-isoindoliniumhydroxyd, N.N-o-Xylylen-piperidiniumhydroxyd $C_{13}H_{19}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N(OH)<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH_2$ *(S. 260)*. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von N-[2-Oxymethyl-benzyl]-piperidin (S. 11) mit rauchender Salzsäure, Umsetzen mit Alkalilauge in der Kälte und Erwärmen des öligen Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 2639). — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck N-[2-Oxymethyl-benzyl]-piperidin und andere Produkte (v. BRAUN, *B.* **49**, 2638); bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erhielten SCHOLTZ, WOLFRUM (*B.* **43**, 2315) N-δ-Pentenyl-isoindolin(?) (vgl. dazu v. B., *B.* **49**, 2638). Das Bromid liefert beim Erhitzen mit Methylamin in wäßr. Lösung auf 200° ω-Methylamino-ω'-piperidino-o-xylol (S. 20) (SCH., W.; vgl. v. BR., ZOBEL, *A.* **445** [1925], 247). Beim Erhitzen des Bromids mit Tetrahydrochinolin und Alkohol auf 200° erhält man eine ölige Verbindung $C_{22}H_{28}N_2$ (S. 95); mit 2-Methyl-indolin entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{28}N_2$ vom Schmelzpunkt 87° (S. 102) (SCH., *B.* **47**, 2167, 2168). — Chlorid $C_{13}H_{18}N\cdot Cl$. Hygroskopisch. F: 252° (v. B., *B.* **49**, 2640). Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{13}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 232° (v. B., *B.* **49**, 2640).

N-[4-Methoxy-benzyl]-isoindolin, N-Anisyl-isoindolin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Xylylenbromid mit Anisylamin in Alkohol (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 823). — Nadeln (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther. — Liefert bei längerem Kochen mit Acetanhydrid N-Acetyl-isoindolin und Anisylacetat. — Hydrobromid. Blättchen (aus Alkohol). F: 234°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte.

N-Methyl-N-anisyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. — Jodid. *B.* Aus N-Anisyl-isoindolin und Methyljodid (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 824). F: 183°.

N.N-o-Xylylen-isoindoliniumhydroxyd, Di-o-xylylen-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{17}ON = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N(OH){<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C_6H_4$ *(S. 260).* Das Bromid gibt beim Erhitzen mit Wasser und Piperidin auf 200° N.N-Pentamethylen-N'.N'-o-xylylen-o-xylylendiamin (s. u.) (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2316).

N-[4-Acetyl-phenyl]-isoindolin $C_{16}H_{15}ON = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von o-Xylylenbromid mit 4-Amino-acetophenon in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2311). — Blättchen (aus Alkohol, Aceton, Eisessig oder Pyridin). F: 197°.

N-[4-Cinnamoyl-phenyl]-isoindolin $C_{23}H_{19}ON =$ $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N-[4-Acetyl-phenyl]-isoindolin mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2311). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. Schwer löslich in Alkohol.

N-[4-(4-Nitro-cinnamoyl)-phenyl]-isoindolin $C_{23}H_{18}O_3N_2 =$ $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2311). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Pyridin). F: 238°. Fast unlöslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, leicht löslich in Pyridin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote, mit konz. Salzsäure und Salpetersäure eine orangerote Färbung.

N-[4-Cinnamalacetyl-phenyl]-isoindolin $C_{25}H_{21}ON =$ $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N-[4-Acetyl-phenyl]-isoindolin mit Zimtaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2311). — Orangefarbene Nadeln (aus Aceton). F: 187°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung.

N-Acetyl-isoindolin $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben Anisylacetat bei längerem Kochen von N-Anisyl-isoindolin mit Essigsäureanhydrid (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 824). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77°.

Isoindolin-N-carbonsäureamid, N.N-o-Xylylen-harnstoff $C_9H_{10}ON_2 =$ $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von N-Cyan-isoindolin mit 25%iger Schwefelsäure + wenig Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 1358). — F: 183°. Sehr schwer löslich in Alkohol in der Kälte. — Gibt bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160—170° Isoindolin.

Isoindolin-N-carbonsäurenitril, N-Cyan-isoindolin, o-Xylylencyanamid $C_9H_8N_2 = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von N-Allyl-isoindolin oder (in geringerer Ausbeute) von N-Benzyl-isoindolin mit Bromcyan in Äther (v. BRAUN, *B.* **43**, 1356, 1358). — Krystalle. F: 80—81°. Ist unter vermindertem Druck destillierbar. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-[2-Piperidinomethyl-benzyl]-isoindolin, N.N-Pentamethylen-N'.N'-o-xylylen-o-xylylendiamin $C_{21}H_{26}N_2 = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-o-Xylylen-isoindoliniumbromid mit Wasser und Piperidin im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2316). — Kp_{15}: 240—245°.

4.4'-Di-[isoindolinyl-(2)]-diphenylmethan, 4.4'-Bis-o-xylylenamino-diphenylmethan $C_{29}H_{26}N_2 = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-isoindolin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 125° (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2312). — Nadeln (aus Pyridin). F: 308—309°. Unlöslich in Alkohol und Aceton. — Gibt bei der Oxydation einen blauen Farbstoff.

4.4'-Di-[isoindolinyl-(2)]-2.2'-dimethyl-diphenylmethan, 4.4'-Bis-o-xylylen-amino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan $C_{31}H_{30}N_2 =$ $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von N-m-Tolyl-isoindolin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 125° (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2313). — Nadeln (aus Pyridin). F: 255°.

4.4'-Di-[isoindolinyl-(2)]-triphenylmethan, 4.4'-Bis-o-xylylenamino-triphenylmethan $C_{35}H_{30}N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N<{CH_2 \atop CH_2}>C_6H_4$. *B.* Aus N-Phenyl-isoindolin und Benzaldehyd in Gegenwart von rauchender Salzsäure in der Kälte (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2313). — Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 265°. Leicht löslich in Anilin und Pyridin, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Wird beim Erwärmen mit Säuren blau, beim Erwärmen mit Alkalien hellgelb.

4-Dimethylamino-4'.4''-di-[isoindolinyl-(2)]-triphenylmethan, 4-Dimethylamino-4'.4''-bis-o-xylylenamino-triphenylmethan $C_{37}H_{35}N_3 = \left[C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot C_6H_4\right]_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Phenyl-isoindolin und p-Dimethylamino-benzaldehyd bei Gegenwart von rauchender Salzsäure in der Kälte (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2313). — Nadeln (aus Pyridin). F: 185°.

α-Phenyl-γ.γ-bis-[4-o-xylylenamino-phenyl]-α-propylen $C_{37}H_{32}N_2 = \left[C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot C_6H_4\right]_2CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-isoindolin und Zimtaldehyd in Gegenwart von rauchender Salzsäure in der Kälte (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2313). — Gelbes Krystallpulver (aus Pyridin + Alkohol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

2.4'-Bis-methylmercapto-4-[isoindolinyl-(2)]-diphenylamin $C_{22}H_{22}N_2S_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.4'-Bis-methylmercapto-4-amino-diphenylamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 208) mit o-Xylylenbromid in Chloroform (ZINCKE, JÖRG, *B.* **44**, 625). — Nadeln (aus Aceton). F: 139°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther.

N-[4-(4-Dimethylamino-cinnamoyl)-phenyl]-isoindolin $C_{25}H_{24}ON_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von N-[4-Acetyl-phenyl]-isoindolin mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2312). — Goldgelbe Blättchen (aus Pyridin). F: 196°. Leicht löslich in Pyridin, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln.

N.N'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[1.1.3.3-tetrachlor-isoindolin] $C_{28}H_{16}N_2Cl_8 = C_6H_4<{CCl_2 \atop CCl_2}>N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N<{CCl_2 \atop CCl_2}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von N.N;N'.N'-Diphthalyl-benzidin mit Phosphorpentachlorid auf 250° (SIMONYI, *B.* **47**, 2659). — Hellgelbe Krystalle (aus Anilin). F: oberhalb 350°.

2. Stammkerne $C_9H_{11}N$.

1. ***5.6.7.8-Tetrahydro-chinolin*** $C_9H_{11}N$, Formel I.

I. (Formel: H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, N) II. (Formel: H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, N, Cl)

2-Chlor-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin $C_9H_{10}NCl$, Formel II. *B.* Aus 2-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3112) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1358). — Mit Wasserdampf flüchtiges Öl.

2. ***1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin, Tetrahydrochinolin*** schlechthin $C_9H_{11}N = C_6H_4<{CH_2\cdot CH_2 \atop NH\cdot CH_2}$ *(S. 262)*. *B.* Durch Reduktion von Chinolin mit 4 Atomen Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung (SKITA, MEYER, *B.* **45**, 3594). — Kp_{755}: 249—250° (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **46**, 1889; *C.* **1915** II, 540). D_4^{20}: 1,0588 (TSCH., TR.). Viscosität: MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1013; THOLE, *Soc.* **105**, 2011. $n_\alpha^{19,3}$: 1,5989; $n_D^{19,3}$: 1,6062 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 218). Magnetische Doppelbrechung: C., M. Wärmetönung der Auflösung in Benzol: TSCH., TR., Ж. **46**, 1887; *C.* **1915** II, 540. Fluorescenz in alkoholischer und alkoholisch-salzsaurer Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 59. Wärmetönung der Salzbildung mit Pikrinsäure in wäßr. Lösung: VANZETTI, GAZZABIN, *R. A. L.* [5] **24** II, 531; *G.* **46** I, 150. — Tetrahydrochinolin liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 0° 7-Nitro-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3173). Gibt mit Chinon in siedendem absolutem Alkohol 2.5-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-benzochinon-(1.4) (S. 97) (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3617). Liefert mit Mesoxalsäuredimethyl-

ester in Eisessig bei 60° 1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3371) (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 60). Bei Einw. von *β*-[Furyl-(2)]-acrolein und Bromwasserstoffsäure entsteht N-{*δ*-Oxo-*η*-[tetrahydrochinolyl-(1)]-*β*.*ζ*-heptadienyliden}-tetrahydrochinoliniumbromid (S. 97) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 216). Gibt mit Pyridin und Bromcyan N-{*ε*-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-*β*.*δ*-pentadienyliden}-tetrahydrochinoliniumbromid (S. 97) (K., BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 381).

$C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$, CO, N, H_2C, CH_2, CH_2

$C_9H_{11}N + AsCl_3$. Blaßrosa. F: 134° (FRÄNKEL, LÖWY, *B.* **46**, 2548). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. An der Luft beständig. Wird durch Wasser oder Alkalien zersetzt. — Arseniat. Plättchen (aus Wasser). F: 123° (MAQUENNEscher Block) (F., L., *B.* **46**, 2549). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Tafeln (aus Alkohol). F: 100° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 796). — Pikrat $C_9H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Wärmetönung der Bildung aus den Komponenten in wäßr. Lösung: VANZETTI, GAZZABIN, *R. A. L.* [5] **24 II**, 531; *G.* **46 I**, 150. F: 141,5° (V., G.). — Neutrales Salz der d-Camphersäure. $[\alpha]_D^{20}$: +17,6° (Alkohol; c = 5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228). — d-Tartrat $2C_9H_{11}N + C_4H_6O_6$. Schuppen. F: 118—120° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: +13,4° (Wasser; c = 5) (H., *Soc.* **99**, 229, 237). — Salz der [d-Campher]-*π*-sulfonsäure. $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform: +26,0° (c = 5), +25,4° (c = 2,5) (H., *Soc.* **99**, 228).

Verbindung $C_{22}H_{28}N_2$[1]). Mol.-Gew. ebullioskopisch in Benzol bestimmt. *B.* Beim Erhitzen von N.N-o-Xylylen-piperidiniumbromid mit Tetrahydrochinolin und Alkohol im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, *B.* **47**, 2168). — Nicht destillierbares Öl. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert mit Methyljodid in siedendem Alkohol ein Bis-jodmethylat $C_{24}H_{34}N_2I_2$ (Blättchen; F: 78°). — Pikrat $C_{22}H_{28}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 116—117°.

Tetrahydrochinolinmagnesiumhydroxyd, Tetrahydrochinolylmagnesiumhydroxyd $C_9H_{11}ONMg = (C_9H_{10}N)Mg\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Tetrahydrochinolin in Benzol und Erwärmen der Reaktions-Lösung auf 70° (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **46**, 1889; *C.* **1915 II**, 540). — Wärmetönung bei der Zersetzung des Jodids mit Wasser und bei der Reaktion des Jodids mit Tetrahydrochinolin: TSCH., TR.

N-Methyl-tetrahydrochinolin, Kairolin $C_{10}H_{13}N = C_9H_{10}N\cdot CH_3$ *(S. 264)*. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Dimethylanilin mit 1 Mol Trimethylenbromid auf 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1611). Zur Bildung durch Reduktion von Chinolinjodmethylat vgl. MEISENHEIMER, *A.* **385**, 138. — Kp_{756}: 256—258° (TH., W.); $Kp_{8,5}$: 112° (M.). — Gibt bei mehrtägiger Einw. von 3%igem Wasserstoffperoxyd bei 60—65° Kairolin-N-oxyd (s. u.) (M.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 599. N-Methyltetrahydrochinolin gibt mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Kondensationsprodukt, das durch Bleidioxyd und Essigsäure zu einem blauvioletten Farbstoff oxydiert wird (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 505). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlich orangefarbene Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). Zersetzt sich bei 189° (EMDE, *A.* **391**, 92 Anm.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 136—137° (M., *A.* **385**, 153).

N-Methyl-tetrahydrochinolin-N-oxyd, Kairolin-N-oxyd $C_{10}H_{13}ON = C_9H_{10}N{<}^{CH_3}_{O}$.

a) Inaktive Form. *B.* Aus N-Methyl-tetrahydrochinolin durch mehrtägige Einw. von 3%igem Wasserstoffperoxyd bei 60—65° (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 138). — Sehr hygroskopische Krystalle (aus Benzol + Äther). F: ca. 124° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren (M., *A.* **385**, 142). Läßt sich durch Umsetzung mit α-Brom-[d-campher]-*π*-sulfonsäure und d-Weinsäure in die optisch-aktiven Komponenten (S. 96) spalten (M., *A.* **385**, 143). Liefert bei der Einw. von Methyljodid in Methanol N-Methyltetrahydrochinolin, N.N-Dimethyl-tetrahydrochinoliniumjodid und die Additionsverbindung $C_{10}H_{13}ON + I_2$ (M., *A.* **385**, 152). Einw. von Dimethylsulfat: M., *A.* **385**, 154. — $C_{10}H_{13}ON + I_2$. Violette Krystalle. Zersetzt sich bei 144° (M., *A.* **385**, 152). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther oder Alkohol + Aceton). F: 144° (Zers.) (M., *A.* **385**, 141). — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 153° (Zers.) (M., *A.* **385**, 141). — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (Zers.) (M., *A.* **385**, 139). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol.

---

[1]) Diese Verbindung kann vielleicht als *ω*-Piperidino-*ω'*-[tetrahydrochinolyl-(1)]-o-xylol $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NC_9H_{10}$ formuliert werden (vgl. v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445** [1925], 250). Indessen kommt diese Formel auch für die auf S. 97 abgehandelte isomere Verbindung in Frage.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form über das Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 143, 148, 150). — Sehr hygroskopische Tafeln mit $1H_2O$. $[\alpha]_D$ (wasserfreie Substanz): +26,5° (Wasser; c = 1), +82,4° (Benzol; c = 0,7). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei 138°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton. $[\alpha]_D$: +44,2° (Wasser; c = 1). — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (Zers.). In Alkohol etwas leichter löslich als das Pikrat der inakt. Form. — d-Tartrat. Prismen (aus Alkohol). F: 58—63°. $[\alpha]_D$: +33° (Wasser; p = 1,5). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{10}H_{13}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 161—168°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol. $[\alpha]_D$: +76,5° (Wasser; c = 2,4).

c) Linksdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form (S. 95) über das d-Tartrat (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 145, 150). — Sehr hygroskopische Tafeln mit $1H_2O$. $[\alpha]_D$: —25° (Wasser; c = 0,8), —84° (Benzol; c = 0,8, bezogen auf wasserfreie Substanz). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei 138°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton. $[\alpha]_D$: —44,2° (Wasser; c = 1). — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (Zers.). In Alkohol etwas leichter löslich als das Pikrat der inakt. Form. — d-Tartrat $C_{10}H_{13}ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148° (Zers.). $[\alpha]_D$: —15,3° (Wasser; c = 1,6).

N.N-Dimethyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N-Methyl-kairoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_9H_{10}N(CH_3)_2 \cdot OH$ *(S. 265)*. *B.* Das Jodid entsteht bei der Umsetzung von Tetrahydrochinolin mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (EMDE, *A.* **391**, 92). — Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam in heißer wäßriger Lösung Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin und N-Methyl-tetrahydrochinolin; das Jodid reagiert ebenso, aber erheblich langsamer (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 504; vgl. E., *C.* **1910** II, 1478; *A.* **391**, 93).

N-Äthyl-tetrahydrochinolin $C_{11}H_{15}N = C_9H_{10}N \cdot C_2H_5$ *(S. 265)*. *B.* Beim Erhitzen von Diäthylanilin mit Trimethylenbromid auf 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1609). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf ein Gemisch von Chinolinjodäthylat und Chinaldinjodäthylat (KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* **45**, 1409). — Riecht stechend (K., V.). Kp_{758}: 257—258° (TH., W.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,3) 1-Äthyl-6.8-dinitro-tetrahydrochinolin (TH., W.). Gibt mit salpetriger Säure eine gelbrote Färbung (K., V.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln. F: 70—71° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347). — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 117° (TH., W.), 117—118° (K., V.).

N-[γ-Brom-propyl]-tetrahydrochinolin $C_{12}H_{16}NBr = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von N-[γ-Phenoxy-propyl]-tetrahydrochinolin mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 100° (JONES, DUNLOP, *Soc.* **101**, 1752). — Die freie Base geht beim Erhitzen auf dem Wasserbad in das Hydrobromid des Julolidins (S. 133) über. — $C_{12}H_{16}NBr + HBr$. Prismen (aus Alkohol). F: 195°.

N-[γ-Jod-propyl]-tetrahydrochinolin $C_{12}H_{16}NI = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JONES, DUNLOP, *Soc.* **101**, 1752). — Die freie Base geht beim Erhitzen auf dem Wasserbad in das Hydrojodid des Julolidins (S. 133) über. — $C_{12}H_{16}NI + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 167°.

N-Methyl-N-propyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N-Propyl-kairoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_9H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$ *(S. 266)*. Bei der Einw. von 5%igem Natriumamalgam auf eine konzentrierte wäßrige Lösung des Chlorids entstehen Methyl-propyl-[γ-phenyl-propyl]-amin und N-Propyl-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 507).

N-Methyl-N-allyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N-Allyl-kairoliniumhydroxyd $C_{13}H_{19}ON = C_9H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. Optisch-inaktive Form *(S. 266)*. Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam in Wasser N-Methyl-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 508).

N-[γ-Phenoxy-propyl]-tetrahydrochinolin $C_{18}H_{21}ON = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol [γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther mit 2 Mol Tetrahydrochinolin (JONES, DUNLOP, *Soc.* **101**, 1752). — Gelbliches Öl. Kp_{30}: 256°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure N-[γ-Brom-propyl]-tetrahydrochinolin-hydrobromid, mit konz. Jodwasserstoffsäure die entsprechende Jodverbindung.

N.N-o-Xylylen-tetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}ON = C_9H_{10}N(OH){<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht aus Tetrahydrochinolin und o-Xylylenbromid in Chloroform oder siedendem Alkohol (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2316; SCH., *B.* **47**, 2169). — Das Bromid gibt beim Erhitzen mit Piperidin und Wasser auf 200° eine Verbindung $C_{22}H_{28}N_2$ (s. u.) (SCH.). — Bromid $C_{17}H_{18}N \cdot Br$. Nadeln (aus Wasser oder aus Alkohol

+ Äther). F: 233° (SCH.). — Jodid $C_{17}H_{18}N\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 238° (SCH., W.). — Pikrat $C_{17}H_{18}N\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 165° (SCH., W.).

Verbindung $C_{22}H_{28}N_2$[1]). *B.* Durch Erhitzen von N.N-o-Xylylen-tetrahydrochinolinium-bromid mit Piperidin und Wasser im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, *B.* **47**, 2170). — Prismen (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert mit Methyljodid in siedenden Alkohol ein Jodmethylat $C_{23}H_{31}N_2\cdot I$ (Nadeln; F: 206°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure oder beim Behandeln der Lösung in konz. Schwefelsäure mit verd. Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln intensiv rote Färbungen. — $C_{22}H_{28}N_2 + HClO_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 196°.

1-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{14}H_{15}ON = C_9H_{10}N\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Aus N-{ε-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-tetrahydrochinolinium-bromid (s. u.) durch Behandlung mit Alkalien (BAYER & Co., D. R. P. 218616; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **9**, 285). — Gelbe, blauschimmernde Prismen. F: 113°. — Kondensation mit 2-Methyl-indolin: B. & Co.

3-[Tetrahydrochinolyl-(1)-methylen]-d-campher $C_{20}H_{25}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxymethylen-d-campher und Tetrahydrochinolin in warmer wäßrig-alkoholischer Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1529). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). Monoklin (HUTCHINSON). F: 110°. $[\alpha]_D^{20}$: +505° (Alkohol; c = 0,3); Rotationsdispersion in Alkohol: P., R.

$H_2C<^{C_6H_4}_{CH_2\cdot CH_2}>N\cdot CH:C—CH—CH_2$; $C(CH_3)_2$; $OC—C(CH_3)—CH_2$

3-[Tetrahydrochinolyl-(1)-methylen]-dl-campher $C_{20}H_{25}ON$, s. obenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxymethylen-dl-campher und Tetrahydrochinolin in warmer wäßrig-alkoholischer Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1529). — Prismen (aus Petroläther). F: 111°.

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_9H_{10}N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: FROMHERZ, *Ar. Pth.* **76**, 270.

Tetrahydrochinolin-N-thiocarbonsäure-anilid $C_{16}H_{16}N_2S = C_9H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf 2-[γ-Chlor-propyl]-anilin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2511). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 109°.

α.β-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-äthan, N.N′-Äthylen-bis-tetrahydrochinolin $C_{20}H_{24}N_2 = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_9H_{10}$ *(S. 270). B.* Zur Bildung aus Tetrahydrochinolin und Äthylenbromid vgl. v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 282.

N-{ε-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-tetrahydrochinolinium-hydroxyd $C_{23}H_{26}ON_2 = C_9H_{10}N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NC_9H_{10}$. — Bromid $C_{23}H_{25}N_2\cdot Br + H_2O$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 381). Hellrote Blättchen (aus verd. Methanol). F: 195° (K., B.). Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 359. Liefert bei Behandlung mit Alkalien 1-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-pentadien-(1.3)-al-(5) (BAYER & Co., D. R. P. 218616; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **9**, 285). Färbt tannierte Baumwolle rotorange (K., B.).

N-{δ-Oxo-η-[tetrahydrochinolyl-(1)]-β.ζ-heptadienyliden}-tetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{25}H_{28}O_2N_2 = C_9H_{10}N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot NC_9H_{10}$. *B.* Das Bromid entsteht aus 2 Mol Tetrahydrochinolin und 1 Mol β-[Furyl-(2)]-acrolein in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 216). — Bromid $C_{25}H_{27}ON_2\cdot Br + H_2O$. Blaue Nadeln. F: ca. 125°. Löslich in Alkohol mit blauer Farbe (Lichtabsorption bei 632 mμ). — Perchlorat. Blaue Nadeln. F: 118°.

2.5-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-benzochinon-(1.4) $C_{24}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und Chinon in siedendem absolutem Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3617). — Braune, metallglänzende Nadeln (aus Toluol). F: 189°. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Chloroform. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Rotbraun in Grünlichbraun übergeht.

6-Chlor-tetrahydrochinolin $C_9H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-chinolin mit Zinn und Salzsäure; Reinigung über das N-Benzoyl-derivat (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ,

[1]) Zur Konstitution vgl. S. 95 Anm.

B. **46**, 3171). — F: 43°. Kp_{11}: 160°. — Liefert bei der Nitrierung in schwefelsaurer Lösung bei 0° 6-Chlor-7-nitro-tetrahydrochinolin. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 190°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_9H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 185°. Fast unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 151°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

1-Methyl-6-chlor-tetrahydrochinolin, 6-Chlor-kairolin $C_{10}H_{12}NCl$ = $C_6H_3Cl\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-chinolin-jodmethylat mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 1109). — Kp_{15}: 158—161°. — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd und konz. Salzsäure 1-Methyl-6-chlor-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3112). — Chloroplatinat. F: 175°. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — Pikrat. Nadeln (aus Äther). F: 125°.

Hydroxymethylat $C_{11}H_{16}ONCl = C_6H_3Cl\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2}$. — Jodid. F: 175° (v. BRAUN, *B.* **49**, 1109). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

1-Benzoyl-6-chlor-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{14}ONCl = C_6H_3Cl\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 6-Chlor-tetrahydrochinolin durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3171). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid auf 120—140° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser 5-Chlor-2-benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol (Ergw. Bd. XI/XII, S. 492).

1-Nitroso-6-chlor-tetrahydrochinolin $C_9H_9ON_2Cl = C_6H_3Cl\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(NO)\cdot CH_2}$. F: 65° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3172). Leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther.

7-Nitro-tetrahydrochinolin $C_9H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrierung von Tetrahydrochinolin mit 1 Mol konz. Salpetersäure in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bei 0° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3173). Bei längerem Erwärmen von 4-Nitro-2-amino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol auf dem Wasserbad, am besten in Gegenwart von Alkali (v. B., G., R., *B.* **46**, 3175). — Gelbrote Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther mit gelber Farbe. — Hydrochlorid. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Schwer löslich in Alkohol.

[Strukturformel: $O_2N\cdot$ Benzolring mit CH_2–CH_2–CH_2–NH]

1-Benzoyl-7-nitro-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Durch Benzoylierung von 7-Nitro-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3174). — F: 141°. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert mit Phosphorpentachlorid 4-Nitro-2-benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol.

1-Nitroso-7-nitro-tetrahydrochinolin $C_9H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(NO)\cdot CH_2}$. F: 118° bis 120° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3174). Schwer löslich in Alkohol.

6-Chlor-7-nitro-tetrahydrochinolin $C_9H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrierung von 6-Chlor-tetrahydrochinolin in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3176). — Rote Krystalle. F: 84°. Leicht löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Hydrochlorid. Farblos. F: 184°. Wird durch Spuren von Feuchtigkeit rot gefärbt.

[Strukturformel: Cl, $O_2N\cdot$ Benzolring mit CH_2–CH_2–CH_2–NH]

1-Benzoyl-6-chlor-7-nitro-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{13}O_3N_2Cl$ = $O_2N\cdot C_6H_2Cl\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. F: 126° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3176). Löslich in Alkohol. — Gibt mit Phosphorpentachlorid 5-Chlor-4-nitro-2-benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol.

1-Nitroso-6-chlor-7-nitro-tetrahydrochinolin $C_9H_8O_3N_3Cl$ = $O_2N\cdot C_6H_2Cl\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(NO)\cdot CH_2}$. Gelb. F: 124° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3176).

1-Methyl-6.8-dinitro-tetrahydrochinolin, 6.8-Dinitro-kairolin $C_{10}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 275*). Gelbe Prismen. F: 145—146° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1611).

1-Äthyl-6.8-dinitro-tetrahydrochinolin $C_{11}H_{13}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(C_2H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Durch Nitrierung von N-Äthyl-tetrahydrochinolin mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,3) (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1610). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

3. ***1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin, Tetrahydroisochinolin*** schlechthin $C_9H_{11}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot NH}$ (*S. 275*). *B.* Aus β-Phenäthylamin und Methylal in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, SPENGLER, *B.* **44**, 2034; P., D. R. P. 241425; *C.* **1912** I, 177; *Frdl.* **10**, 1185). Aus Tetrahydroisochinolin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (P., SP., *B.* **44**, 2035). — Kp: 229—230° (P., SP.). — Gibt mit 1.4-Dibrom-butan N.N-Tetramethylen-isochinoliniumbromid; reagiert analog mit 1.5-Dibrompentan und mit o-Xylylenbromid (v. BRAUN, *B.* **49**, 2633). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 230° (P., SP.). — Pikrat $C_9H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 195—196° (P., SP.). — Pikrolonat. F: 260° (Zers.) (P., SP.).

N-Methyl-tetrahydroisochinolin, Isokairolin $C_{10}H_{13}N = C_9H_{10}N\cdot CH_3$ (*S. 276*). *B.* Durch Reduktion von N-Methyl-isochinoliniumjodid mit Natrium und absol. Alkohol (EMDE, *A.* **391**, 97). — Kp_{763}: 232° (FERRATINI, *G.* **23** II, 410); Kp: 232° (E.). — $C_{10}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 136° (E.).

N.N-Dimethyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd, N-Methyl-isokairoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_9H_{10}N(CH_3)_2\cdot OH$ (*S. 276*). *B.* Das Jodid entsteht aus 1 Mol Tetrahydroisochinolin und 2 Mol Methyljodid in Gegenwart von 1 Mol Natronlauge (v. BRAUN, *B.* **50**, 45). —Bei der Destillation des freien Hydroxyds (EMDE, *A.* **391**, 101; v. B.) und bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine wäßr. Lösung des Chlorids (E.) erhält man Dimethyl-[2-vinyl-benzyl]-amin.

N-Methyl-N-äthyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd, N-Äthyl-isokairoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_9H_{10}N(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-tetrahydroisochinolin und Äthyljodid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 102). — Das freie Hydroxyd gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck Methyl-äthyl-[2-vinyl-benzyl]-amin. — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 132—134°. Leicht löslich in Alkohol.

N-[γ-Jod-propyl]-tetrahydroisochinolin $C_{12}H_{16}NI = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von N-[γ-Phenoxy-propyl]-tetrahydroisochinolin mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 100° (JONES, DUNLOP, *Soc.* **101**, 1753). — Die freie Base liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbad N.N-Trimethylen-tetrahydroisochinoliniumjodid und ein hochschmelzendes Produkt. — $C_{12}H_{16}NI + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 145°.

N-Isopropyl-tetrahydroisochinolin $C_{12}H_{17}N = C_9H_{10}N\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Isochinolin-jodisopropylat mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1306). — Kp_{735}: 256—258°. — $C_{12}H_{17}N + HCl$.

N-Butyl-tetrahydroisochinolin $C_{13}H_{19}N = C_9H_{10}N\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1308). — Kp: 272—273°. — $C_{13}H_{19}N + HCl$.

N-Isoamyl-tetrahydroisochinolin $C_{14}H_{21}N = C_9H_{10}N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1309). — Blaßgelb. Kp: 276—280°. — $C_{14}H_{21}N + HCl$.

N-n-Octyl-tetrahydroisochinolin $C_{17}H_{27}N = C_9H_{10}N\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1311). — Kp_{25}: 205—210°. — $C_{17}H_{27}N + HCl$.

N-[γ-Phenoxy-propyl]-tetrahydroisochinolin $C_{18}H_{21}ON = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [γ-Chlor-propyl]-phenyläther und Tetrahydroisochinolin beim Erhitzen (JONES, DUNLOP, *Soc.* **101**, 1753). — Kp_{10}: 265°. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Jodwasserstoffsäure N-[γ-Jod-propyl]-tetrahydroisochinolin-hydrojodid. — $C_{18}H_{21}ON + HCl$. Tafeln. F: 193°.

N.N-Trimethylen-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{17}ON$ = $C_9H_{10}N(OH)\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von N-[γ-Jod-propyl]-

tetrahydroisochinolin auf dem Wasserbad (JONES, DUNLOP, *Soc.* **101**, 1753). — Läßt sich nicht in opt.-akt. Komponenten spalten. — Jodid $C_{12}H_{16}N\cdot I$. Nadeln (aus Methanol). Schmilzt bei 169°, erstarrt wieder und schmilzt erneut unter Zersetzung bei 235°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. F: 183°. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Nadeln (aus Aceton). F: 186°. $[\alpha]_D$: +45,1° (Wasser; p = 1,8). — Salz der α-Chlor-[d-campher]-β-sulfonsäure. Tafeln (aus Aceton). F: 177°. $[\alpha]_D$: +43,2° (Wasser; p = 1,4). — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure. Nadeln (aus Aceton + Benzol). F: 175°. $[\alpha]_D$: +55,9° (Wasser; p = 1,7). — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure(?). Tafeln (aus Aceton). F: 142°. $[\alpha]_D$: +12,4° (Wasser; p = 2,9).

N.N-Tetramethylen-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{19}ON$ = $C_9H_{10}N(OH)<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen von 1 Mol Tetrahydroisochinolin mit 1 Mol 1.4-Dibrom-butan und 1 Mol Natronlauge (v. BRAUN, *B.* **49**, 2635). — Das freie Hydroxyd gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck N-[2-Vinyl-benzyl]-pyrrolidin (S. 4). — Bromid $C_{13}H_{18}N\cdot Br$. F: 168°.

N.N-Pentamethylen-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON$ = $C_9H_{10}N(OH)<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen von 1 Mol Tetrahydroisochinolin mit 1 Mol 1.5-Dibrom-pentan und 1 Mol Natronlauge; das Jodid wird analog bei Anwendung von 1.5-Dijod-pentan erhalten (v. BRAUN, *B.* **49**, 2632). — Das freie Hydroxyd gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck N-[2-Vinyl-benzyl]-piperidin (S. 9). — Bromid. F: 188°. — Jodid $C_{14}H_{20}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. — $2C_{14}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelb. F: 246°. Schwer löslich in heißem Wasser.

N.N-o-Xylylen-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}ON$ = $C_9H_{10}N(OH)<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht aus 1 Mol o-Xylylenbromid und 2 Mol Tetrahydroisochinolin in Chloroform (v. BRAUN, *B.* **49**, 2636). — Das freie Hydroxyd gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck N-[2-Vinyl-benzyl]-isoindolin (S. 92). — Bromid $C_{17}H_{18}N\cdot Br$. Krystallpulver. F: 210°.

N-[2-Nitro-benzoyl]-tetrahydroisochinolin $C_{16}H_{14}O_3N_2$ = $C_9H_{10}N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Tetrahydroisochinolin und 2-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (PICTET, GAMS, *B.* **44**, 2041). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. — Liefert mit Opiansäuremethylester in konz. Schwefelsäure 2-[2-Nitro-benzoyl]-1-[3.4-dimethoxy-2-carbomethoxy-benzal]-1:2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Syst. No. 3353).

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-methylbetain $C_{12}H_{15}O_2N$ = $C_9H_{10}\overset{+}{N}(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Silberoxyd auf [Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-l-menthylester-jodmethylat in alkoh. Lösung (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1305). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 137—138°. Optisch inaktiv. Leicht löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: W., N.

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-l-menthylester-hydroxymethylat, l-Menthylester des N-Methyl-N-carboxymethyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{22}H_{35}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. — Jodid $C_{22}H_{34}O_2N\cdot I$. *B.* Aus N-Methyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-l-menthylester (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1305). Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 130—131°. $[\alpha]_D$: —32,3° (Chloroform; c = 1). Gibt mit überschüssigem Silberoxyd in Alkohol inaktives [Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-methylbetain (s. o.).

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-l-menthylester-hydroxyisopropylat, l-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-isopropyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{24}H_{39}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19})\cdot CH(CH_3)_2$.

a) l-Menthylester des d-[N-Carboxymethyl-N-isopropyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{24}H_{38}O_2N\cdot I$. *B.* Neben dem diastereoisomeren Jodid (s. u.) aus N-Isopropyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-l-menthylester; man trennt durch Krystallisation aus Äther (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1307). Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei 161—163°. Schwerer löslich als das diastereoisomere Jodid (W., MAISER, *B.* **61** [1928], 2472, 2477). $[\alpha]_D$: —12,5° (Alkohol; c = 0,5) (W., N.; vgl. W., M.).

b) l-Menthylester des l-[N-Carboxymethyl-N-isopropyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{24}H_{38}O_2N\cdot I$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt.

Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei 146—148° (W., N.). Leichter löslich als das diastereoisomere Jodid (W., MAISER, *B.* **61** [1928], 2472, 2477). $[\alpha]_D$: —40° (Alkohol; c = 0,7) (W., N.; vgl. W., M.). Wandelt sich beim Verdunsten der alkoh. Lösung in das diastereoisomere Jodid um (W., N.).

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-l-menthylester-hydroxybutylat, l-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-butyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{25}H_{41}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19})\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$.

a) l-Menthylester des d-[N-Carboxymethyl-N-butyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{25}H_{40}O_2N\cdot I$. *B.* Neben dem diastereoisomeren Jodid (s. u.) aus N-Butyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-l-menthylester; man trennt durch Krystallisation aus Aceton (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1308). Krystalle (aus Aceton + Äther). Zersetzt sich bei 140—141°. Leichter löslich als das diastereoisomere Jodid. $[\alpha]_D$: —18,1° (Alkohol; c = 1). Geht beim Umkrystallisieren aus Aceton in das diastereoisomere Jodid über.

b) l-Menthylester des l-[N-Carboxymethyl-N-butyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{25}H_{40}O_2N\cdot I$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. Schuppen (aus Aceton). Zersetzt sich bei 155—156° (W., N., *B.* **45**, 1308). Schwerer löslich als das diastereoisomere Jodid. $[\alpha]_D$: —29,2° (Alkohol; c = 1).

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-l-menthylester-hydroxyisoamylat, l-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-isoamyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{26}H_{43}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19})\cdot C_5H_{11}$.

a) l-Menthylester des d-[N-Carboxymethyl-N-isoamyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{26}H_{42}O_2N\cdot I$. *B.* Neben dem diastereoisomeren Jodid (s. u.) aus N-Isoamyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-l-menthylester; man trennt durch Krystallisation aus Aceton (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1309). — Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich bei 164—165°. $[\alpha]_D$: +6,4° (Alkohol; c = 1). Geht beim Aufbewahren der alkoh. Lösung in das diastereoisomere Jodid über.

b) l-Menthylester des l-[N-Carboxymethyl-N-isoamyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{26}H_{42}O_2N\cdot I$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich bei 156—158° (W., N., *B.* **45**, 1309). $[\alpha]_D$: —26,1° (Alkohol; c = 1). Liefert beim Behandeln der methylalkoholischen Lösung mit Silberoxyd ein linksdrehendes Betain.

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-l-menthylester-hydroxy-n-octylat, l-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-n-octyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{29}H_{49}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19})\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. — Jodid $C_{29}H_{48}O_2N\cdot I$. *B.* Aus N-n-Octyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-l-menthylester (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1311). Blättchen (aus Aceton). Zersetzt sich bei 169—170°. Liefert bei fraktionierter Krystallisation aus Aceton Fraktionen, deren spezifisches Drehungsvermögen zwischen —21,2° und —15,0° liegt.

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-l-menthylester-hydroxyallylat, l-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-allyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{24}H_{37}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19})\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. — Jodid $C_{24}H_{36}O_2N\cdot I$. *B.* Aus N-Allyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-l-menthylester (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1307). Krystallisiert schwer. Zersetzt sich bei 138—140°.

4. ***2-Methyl-2.3-dihydro-indol, 2-Methyl-indolin***, Hydromethylketol $C_9H_{11}N = C_6H_4<^{CH_2}_{NH}>CH\cdot CH_3$. Inaktive Form *(S. 279)*. Gibt bei der Nitrierung in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure 6-Nitro-2-methyl-indolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3181). Liefert mit 3-Chlor-1-brom-propan bei 4—5-stdg. Kochen 1-[γ-Chlor-propyl]-2-methyl-indolin (S. 102), bei 18-stdg. Kochen α_1-Methyl-lilolidin (S. 133) (v. B., HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1220). Durch Einw. von 1,5 Mol Chinon auf 1 Mol 2-Methyl-indolin in siedendem absolutem Alkohol erhält man 2.5-Bis-[2-methyl-indolinyl-(1)]-benzochinon-(1.4) (S. 103) (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3616). 2-Methyl-indolin liefert mit β-[Furyl-(2)]-acrolein und Bromwasserstoffsäure 1-{δ-Oxo-η-[2-methyl-indolinyl-(1)]-β.ζ-heptadienyliden}-2-methyl-indoliniumbromid (S. 103) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 218). Gibt bei der Umsetzung mit Bromcyan und Pyridin oder mit N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid Salze des 1-{ε-[2-Methyl-indolinyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-2-methyl-indoliniumhydroxyds (S. 103) (K., BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 377, 378; BAYER & Co., D. R. P. 218904; *C.* **1910** I, 877; *Frdl.* **9**, 281).

Verbindung $C_{22}H_{28}N_2$ [1]). Mol.-Gew. ebullioskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Durch Erhitzen von N.N-o-Xylylen-piperidiniumbromid mit 2-Methyl-indolin und Alkohol im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, *B.* **47**, 2167). — Nadeln (aus Petroläther). F: 87°. — Gibt mit Methyljodid in siedendem Alkohol ein Bis-jodmethylat $C_{24}H_{34}N_2I_2$ (Nadeln; F: 173° [Zers.]).

1.2-Dimethyl-indolin $C_{10}H_{13}N = CH_3 \cdot C_8H_7N \cdot CH_3$ *(S. 280). B.* Bei der Destillation von 1.1.2-Trimethyl-indoliniumhydroxyd (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* **26**, 1296; v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2616). — Gibt mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung 5.5'-Methylen-bis-[1.2-dimethyl-indolin] (Syst. No. 3487) (v. BR., H., N.). — Pikrat. F: 158° (v. BR., H., N.).

1.1.2-Trimethyl-indoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_8H_7N(CH_3)_2 \cdot OH$ *(S. 280). B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1 Mol 2-Methyl-indolin, 2 Mol Methyljodid und 1 Mol Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2616). — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Chlorid erhält man 1.2-Dimethyl-indolin, 2-Dimethylamino-1-propyl-benzol und geringere Mengen Dimethyl-[β-phenyl-isopropyl]-amin. — Jodid $C_{11}H_{16}N \cdot I$. F: 202°.

1-[γ-Chlor-propyl]-2-methyl-indolin $C_{12}H_{16}NCl = CH_3 \cdot C_8H_7N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen von 2-Methyl-indolin mit 3-Chlor-1-brom-propan (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1220). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: 172—175°. — Sehr unbeständig.

1.1-o-Xylylen-2-methyl-indoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_8H_7N(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht aus äquimolekularen Mengen 2-Methyl-indolin, o-Xylylenbromid und Kaliumhydroxyd in siedendem Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **47**, 2165). — Das Bromid liefert im Rohr bei 200° mit wäßr. Ammoniak die Verbindung $C_{17}H_{20}N_2$ (s. u.), mit Piperidin und Wasser die Verbindung $C_{22}H_{28}N_2$ (s. u.). — Chlorid $C_{17}H_{18}N \cdot Cl$. Tafeln (aus Chloroform + Äther). F: 210°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bromid $C_{17}H_{18}N \cdot Br$. Tafeln (aus Chloroform + Äther). F: 207°. — $C_{17}H_{18}N \cdot Br + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 135—140°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 207°. Leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{17}H_{18}N \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 220°. Schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{17}H_{20}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1-o-Xylylen-2-methyl-indoliniumbromid mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, *B.* **47**, 2166). — Fast farbloses Öl. Kp_{16}: 250—255°. — Gibt mit 2 Mol o-Xylylenbromid und 2 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol das Bromid der Verbindung $C_{33}H_{36}O_2N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{33}H_{36}O_2N_2 = C_{33}H_{34}N_2(OH)_2$. *B.* Das Bromid entsteht aus 1 Mol der Verbindung $C_{17}H_{20}N_2$ (s. o.), 2 Mol o-Xylylenbromid und 2 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **47**, 2166). — Bromid $C_{33}H_{34}N_2Br_2$. Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 112°. — $C_{33}H_{34}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 177° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Verbindung $C_{22}H_{28}N_2$ [2]). Mol.-Gew. ebullioskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Beim Erhitzen von 1.1-o-Xylylen-2-methyl-indoliniumbromid mit Piperidin und Wasser im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, *B.* **47**, 2168). — Prismen (aus Alkohol). F: 102°. — Reduziert Silbernitrat-Lösung. Liefert mit Methyljodid in siedendem Alkohol ein Jodmethylat $C_{23}H_{31}N_2 \cdot I$ (Tafeln; F: 200°). — $C_{22}H_{28}N_2 + HClO_4$. Prismen (aus Wasser). F: 182°.

1-[2-Methyl-indolinyl-(1)]-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{14}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_8H_7N \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Alkalien auf 1-{ε-[2-Methyl-indolinyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-2-methyl-indoliniumchlorid (S. 103) (BAYER & Co., D. R. P. 218616; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **9**, 285). — Bräunlichgelbe Blättchen. F: 126,5°. — Liefert mit Tetrahydrochinolin in essigsaurer Lösung einen roten Farbstoff.

Oxim $C_{14}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_8H_7N \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot OH$. Gelbe Nadeln. F: 181° (BAYER & Co., D. R. P. 218616; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **9**, 285).

1-[ε-Methylanilino-β.δ-pentadienyliden]-2-methyl-indoliniumhydroxyd $C_{21}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot C_8H_7N(OH):CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. — Chlorid. *B.* Durch Umsetzung von 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 185) mit 2-Methyl-indolin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure und Natriumchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 218616; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **9**, 284). Rote mikroskopische Nadeln. Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot.

---

[1]) Diese Verbindung ist vielleicht als ω-Piperidino-ω'-[2-methyl-indolinyl-(1)]-o-xylol $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)}{C_6H_4}>N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ zu formulieren (vgl. v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445** [1925], 250). Indessen kommt diese Formel auch für eine isomere Verbindung (Textzeile 18—14 v. u.) in Frage.

[2]) Vgl. Anm. 1.

1-{ε-[2-Methyl-indolinyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-2-methyl-indoliniumhydroxyd $C_{23}H_{26}ON_2 = CH_3\cdot C_8H_7N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NC_8H_7\cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht durch Umsetzung von 2-Methyl-indolin mit Bromcyan und Pyridin (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 377), das Chlorid durch Umsetzung von 2-Methyl-indolin mit N-[2.4-Dinitrophenyl]-pyridiniumchlorid in siedendem Alkohol (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 378; Bayer & Co., D. R. P. 218904; *C.* **1910** I, 877; *Frdl.* **9**, 281). — Chlorid $C_{23}H_{25}N_2\cdot Cl$. Krystalle (aus Aceton). F: 125° (K., B.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Wasser (B. & Co.). Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot (K., B.; B. & Co.). — Bromid $C_{23}H_{25}N_2\cdot Br + H_2O$. Violette Blättchen (aus Aceton). F: 154° (K., B.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und heißem Wasser (K., B.).

1-{δ-Oxo-η-[2-methyl-indolinyl-(1)]-β.ζ-heptadienyliden}-2-methyl-indolinium-hydroxyd $C_{25}H_{28}O_2N_2 = CH_3\cdot C_8H_7N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot NC_8H_7\cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht aus 2-Methyl-indolin und β-[Furyl-(2)]-acrolein bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure (König, *J. pr.* [2] **88**, 218). — Bromid $C_{25}H_{27}ON_2\cdot Br + H_2O$. Metallglänzende grüne Nadeln. F: 138°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit blauer Farbe (Absorptionsmaximum bei 657 mμ). — Perchlorat. F: 131°.

2.5-Bis-[2-methyl-indolinyl-(1)]-benzochinon-(1.4) $C_{24}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 Mol Chinon und 2 Mol 2-Methyl-indolin in siedendem absolutem Alkohol (Möhlau, Redlich, *B.* **44**, 3616). — Braune Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer (aus Essigester). F: 187°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die rotbraune alkoholische Lösung gibt mit Chlorkalk-Lösung eine gelbe Färbung und wird bei Einw. von Reduktionsmitteln farblos.

$H_2C<\substack{CH(CH_3)\\C_6H_4}>N\cdot$ [Chinon-Ring, O oben und unten] $\cdot N<\substack{CH(CH_3)\\C_6H_4}>CH_2$

6-Nitro-2-methyl-indolin $C_9H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrierung von 2-Methyl-indolin mit konz. Salpetersäure in überschüssiger konz. Schwefelsäure (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3181). — F: 50°. — Hydrochlorid. F: 200° (Zers.).

$O_2N\cdot$[Benzolring]$\cdot CH_2$, NH, $CH\cdot CH_3$

1-Benzoyl-6-nitro-2-methyl-indolin $C_{16}H_{14}O_3N_2 =$ $O_2N\cdot C_6H_3<\substack{CH_2\\N(CO\cdot C_6H_5)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren von 6-Nitro-2-methyl-indolin (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3181). Neben 4-Nitro-1³-dimethylamino-2-benzamino-1-propyl-benzol oder 4-Nitro-2-benzamino-1-[β-piperidino-propyl]-benzol bei der Einw. von Dimethylamin oder Piperidin auf 4-Nitro-2-benzamino-1-[β-chlor-propyl]-benzol in Alkohol bei 100° (v. B., G., R., *B.* **46**, 3182). — F: 137°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120—140° 4-Nitro-2-benzamino-1-[β-chlor-propyl]-benzol.

1-Nitroso-6-nitro-2-methyl-indolin $C_9H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<\substack{CH_2\\N(NO)}>CH\cdot CH_3$. F: 103—104° (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3181). Schwer löslich in Alkohol.

5. ***3-Methyl-2.3-dihydro-indol, 3-Methyl-indolin, 2.3-Dihydro-skatol*** $C_9H_{11}N = C_6H_4<\substack{CH(CH_3)\\NH}>CH_2$ *(S. 282)*. Kp_{14}: 112° (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **45**, 1265). — Liefert bei der Nitrierung in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure 6-Nitro-3-methyl-indolin (v. B., Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3180). Gibt mit Bromcyan und Pyridin 1-{ε-[3-Methyl-indolinyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-3-methyl-indoliniumbromid (S. 104) (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 379).

1.1.3-Trimethyl-indoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = CH_3\cdot C_8H_7N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1 Mol 3-Methyl-indolin, 2 Mol Methyljodid und 1 Mol Natronlauge auf dem Wasserbad (v. Braun, Heider, Neumann, *B.* **49**, 2618). — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Chlorid erhält man 1²-Dimethylamino-1-isopropyl-benzol, sehr geringe Mengen 2-Dimethylamino-1-isopropyl-benzol (?) und eine Verbindung, die mit Formaldehyd ein amorphes Kondensationsprodukt liefert. — Jodid $C_{11}H_{16}N\cdot I$. F: 203—204°. Schwer löslich in Wasser.

1-Benzoyl-3-methyl-indolin $C_{16}H_{15}ON = CH_3\cdot C_8H_7N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 3-Methyl-indolin nach Schotten-Baumann (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **45**, 1265). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. — Gibt mit 1 Mol Phosphorpentachlorid 1²-Chlor-2-benzamino-1-isopropyl-benzol.

1-{ε-[3-Methyl-indolinyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-3-methyl-indoliniumhydroxyd $C_{23}H_{26}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_8H_7N(OH):CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NC_8H_7 \cdot CH_3$. — Bromid $C_{23}H_{25}N_2 \cdot Br + H_2O$. *B.* Aus 3-Methyl-indolin, Bromcyan und Pyridin (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 379). Rotviolette, mikroskopische Krystalle (aus Aceton + Bromwasserstoffsäure). F: 230°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot.

6-Nitro-3-methyl-indolin $C_9H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Methyl-indolin und konz. Salpetersäure in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3180). Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 1[2]-Chlor-4-nitro-2-benzamino-1-isopropyl-benzol mit konz. Salzsäure auf 125° (v. B., G., R., *B.* **46**, 3181). — F: 75°. — $C_9H_{10}O_2N_2 + HCl$. F: 192°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

[Formel: $O_2N \cdot C_6H_3$ mit $CH \cdot CH_3$, CH_2, NH]

1-Benzoyl-6-nitro-3-methyl-indolin $C_{16}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)}{N(CO \cdot C_6H_5)}>CH_2$. Blättchen. F: 148° (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3180). — Gibt mit Phosphorpentachlorid 1[2]-Chlor-4-nitro-2-benzamino-1-isopropyl-benzol.

1-Nitroso-6-nitro-3-methyl-indolin $C_9H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)}{N(NO)}>CH_2$. Gelblich. F: 100° (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3180). Schwer löslich in Alkohol

6. ***5-Methyl-2.3-dihydro-indol, 5-Methyl-indolin*** $C_9H_{11}N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $CH_3 \cdot C_6H_3$ mit CH_2, CH_2, NH]

1.5-Dimethyl-indolin $C_{10}H_{13}N = CH_3 \cdot C_8H_7N \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 1.5-Dimethyl-indol mit Zinkstaub und Salzsäure (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2986). — Kp_{755}: 233—234°; Kp_{18}: 119—120°. D_4^{20}: 0,9811. — Chloroplatinat. F: 203—204°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelb. F: 177°. Schwer löslich in Alkohol.

7. ***1-Methyl-1.3-dihydro-isoindol, 1-Methyl-isoindolin*** $C_9H_{11}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH(CH_3)}>NH$ *(S. 282)*. *B.* Aus dem Oximanhydrid der 2-Acetyl-benzoesäure (Syst. No. 4279) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, neben 3-Methyl-phthalimidin (Rose, Scott, *Am. Soc.* **39**, 277).

1.2.2-Trimethyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_8H_7N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 1[1].2[1]-Dibrom-1-methyl-2-äthyl-benzol und Dimethylamin in Benzol (v. Braun, *B.* **50**, 49). — Bromid $C_{11}H_{16}N \cdot Br$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 216°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). F: 201°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

3. Stammkerne $C_{10}H_{13}N$.

1. ***2.5-Diallyl-pyrrol, α.α'-Diallyl-pyrrol*** $C_{10}H_{13}N$ = $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot \overset{HC\text{---}CH}{C \cdot NH \cdot C} \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Allylbromid in Äther, neben 2-Allyl-pyrrol (Hess, *B.* **46**, 3128). — Kp_{17}: 110—115°. D_4^{16}: 0,9321.

2. ***Homotetrahydrochinolin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{NH \cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 2-[δ-Chlor-butyl]-anilin mit Alkalien (v. Braun, Bartsch, *B.* **45**, 3382). — Krystalle. F: 32°. Kp: 253—255°. Kp_{16}: 131—133°. Flüchtig mit Wasserdampf. D_4^{20}: 1,0325. Sehr schwer löslich in Wasser. — Bräunt sich langsam beim Aufbewahren an der Luft. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Körner. F: 194°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 179°.

N.N-Dimethyl-homotetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{———} CH_2}{N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus Homotetrahydrochinolin durch Erwärmen mit Methyljodid und Alkali in Methanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid im Rohr auf 95° (v. Braun, Bartsch, *B.* **45**, 3384; v. Br., Seemann, *B.* **55** [1922], 3824). — Jodid $C_{12}H_{18}N \cdot I$. Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 155° (v. Br., S.). — $2C_{12}H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelb. F: 197°. Schwer löslich in heißem Wasser

N-Benzoyl-homotetrahydrochinolin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_4<{CH_2-CH_2 \atop N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}>CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 96° (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3383). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in heißer sodaalkalischer Lösung 2-Benzamino-phenylessigsäure. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid erhält man Benzoesäure-[2-(δ-chlor-butyl)-anilid] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 503).

N-Benzolsulfonyl-homotetrahydrochinolin $C_{16}H_{17}O_2NS = C_6H_4<{CH_2-CH_2 \atop N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}>CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 109° (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3384). Unlöslich in Alkalien.

3. ***2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1.2.3.4-Tetrahydro-chinaldin, Tetrahydrochinaldin*** schlechthin $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<{CH_2\cdot CH_2 \atop NH\cdot CH\cdot CH_3}$.

a) ***Inaktives Tetrahydrochinaldin, dl-Tetrahydrochinaldin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<{CH_2\cdot CH_2 \atop NH\cdot CH\cdot CH_3}$ (*S. 283*). *B.* Durch Reduktion von Chinaldin mit Natrium und Alkohol in siedender Solventnaphtha oder siedendem Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 305347; *C.* **1918** I, 977; *Frdl.* **13**, 312). Neben Chinaldin beim Behandeln von Anilin mit Acetaldehyd bei 0° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 5n-Salzsäure auf 100° (JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 335, 338). — Nadeln (aus Petroläther). F: 20,75° (POPE, READ, *Soc.* **97**, 2199).

N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<{CH_2-CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3}$ (*S. 283*). *B.* Bei Einw. von Natriumamalgam auf N.N-Dimethyl-dl-tetrahydrochinaldiniumchlorid (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **50**, 51). — Kp_{28}: 144° (v. B., N.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 599.

N.N-Dimethyl-dl-tetrahydrochinaldiniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_4<{CH_2-CH_2 \atop N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3}$ (*S. 284*). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin und γ-Dimethylamino-α-phenyl-butan (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **50**, 51).

N-Äthyl-dl-tetrahydrochinaldin $C_{12}H_{17}N = C_6H_4<{CH_2-CH_2 \atop N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$ (*S. 284*). Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 599.

3-[dl-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher $C_{21}H_{27}ON = C_6H_4<{CH_2-CH_2 \atop N(CH:C_{10}H_{14}O)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus dl-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-d-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1523). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 113°. $[\alpha]_D^{20}$: +307° (Alkohol; c = 0,3). Rotationsdispersion in Alkohol: P., R.

3-[dl-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher $C_{21}H_{27}ON = C_6H_4<{CH_2-CH_2 \atop N(CH:C_{10}H_{14}O)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus dl-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-l-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1523). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 113°. $[\alpha]_D^{20}$: —307° (Alkohol; c = 0,3). Rotationsdispersion in Alkohol und Eisessig: P., R.

Inaktiver 3-Tetrahydrochinaldinomethylen-campher $C_{21}H_{27}ON = C_6H_4<{CH_2-CH_2 \atop N(CH:C_{10}H_{14}O)\cdot CH\cdot CH_3}$.

a) **Präparat aus 3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher und 3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher.** *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher und 3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher in Petroläther (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1524). In sehr geringer Menge aus dl-Tetrahydrochinaldin in Essigsäure und 3-Oxymethylen-dl-campher in Alkohol (P., R.). — Gelbliche Prismen. F: 126,5°.

b) **Präparat aus 3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher und 3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher.** *B.* Aus äquimolekularen Mengen

3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher und 3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher in Petroläther (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1525). Aus dl-Tetrahydrochinaldin in Essigsäure und 3-Oxymethylen-dl-campher in Alkohol, neben sehr geringen Mengen des bei 126,5° schmelzenden Präparats (s. o.) (P., R.). — Farblose Tafeln. F: 135,5° (P., R., *Soc.* **103**, 1516). In Petroläther schwerer löslich als das vorangehende Präparat.

N-[ε-dl-Tetrahydrochinaldino-β.δ-pentadienyliden]-dl-tetrahydrochinaldinium-hydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = C_{10}H_{12}N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NC_{10}H_{12}$. — Bromid $C_{25}H_{29}N_2\cdot Br$. *B.* Aus dl-Tetrahydrochinaldin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 382). Rote Krystalle (aus Aceton). F: 135°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 359. Färbt tannierte Baumwolle rotstichig orange (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 382).

b) ***Rechtsdrehendes Tetrahydrochinaldin, d-Tetrahydrochinaldin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{NH\cdot CH\cdot CH_3}$ *(S. 286)*. $[\alpha]_D^{18}$: +59,8° (unverdünnt); Rotationsdispersion: POPE, READ, *Soc.* **97**, 2203. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Essigester). F: 162—165° (P., R., *Soc.* **97**, 2203). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D^{17}$: +87,5° (Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. Das Drehungsvermögen in alkoh. Lösung nimmt mit der Zeit zu. — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln. F: 218—220° (POPE, READ, *Soc.* **103**, 2202). $[\alpha]_D^{17}$: —32,1° (Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. Das Drehungsvermögen in alkoh. Lösung nimmt mit der Zeit zu.

3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher $C_{21}H_{27}ON = C_6H_4\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{N(CH:C_{10}H_{14}O)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus d-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-d-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1517). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —133° (Alkohol; c = 0,4—1,7). Mutarotation $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —181° (30 Min.) → —136° (2,5 Stdn.; Eisessig; c = 0,35). Rotationsdispersion in Alkohol und Eisessig: P., R.

3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher $C_{21}H_{27}ON = C_6H_4\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{N(CH:C_{10}H_{14}O)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus d-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxy-methylen-l-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1518). — Schwach blaugrüne Tafeln (aus Petroläther). Rhombisch (HUTCHINSON). F: 111,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —627° (Benzol; c = 0,3), —734° (Alkohol; c = 1,7). Mutarotation $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —961° (30 Min.) → —868° (6,5 Stdn.; Eisessig; c = 0,5). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol und Eisessig: P., R.

3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-dl-campher $C_{21}H_{27}ON = C_6H_4\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{N(CH:C_{10}H_{14}O)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus d-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-dl-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1520). Aus äquimolekularen Mengen 3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher und 3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher (P., R.). — Prismen (aus Petroläther). Monoklin sphenoidisch (HUTCHINSON). F: 83,5°. $[\alpha]_D^{20}$: —440° (Alkohol; c = 0,3). Mutarotation $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —582° (30 Min.) → —504° (24 Stdn.; Eisessig; c = 0,4). Rotationsdispersion in Alkohol und Eisessig: P., R.

N-Benzoyl-d-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_4\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$ *(S. 286)*. $[\alpha]_D^{17}$: —329° (Alkohol; c = 0,5); Rotationsdispersion in Alkohol: POPE, READ, *Soc.* **97**, 2206.

c) ***Linksdrehendes Tetrahydrochinaldin, l-Tetrahydrochinaldin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{NH\cdot CH\cdot CH_3}$ *(S. 286)*. $[\alpha]_D^{20}$: —60,0° (unverdünnt); Rotationsdispersion: POPE, READ, *Soc.* **97**, 2203. — $C_{10}H_{13}N + HCl + H_2O$. $[\alpha]_D^{17}$: —66,7° (Wasser; c = 0,4; auf das Hydrat bezogen). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln. F: 218—220°. $[\alpha]_D^{17}$: +32,2° (Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. Das Drehungsvermögen in alkoh. Lösung nimmt mit der Zeit zu. — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. $[\alpha]_D^{17}$: —87,2° (Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. Das Drehungsvermögen in alkoh. Lösung nimmt mit der Zeit zu.

3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher $C_{21}H_{27}ON = C_6H_4\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{N(CH:C_{10}H_{14}O)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-d-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1518). — Schwach blaugrüne Tafeln

(aus Petroläther). Rhombisch (HUTCHINSON). F: 111,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +741° (Alkohol; c = 0,4). Rotationsdispersion in Alkohol: P., R.

3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher $C_{21}H_{27}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CH:C_{10}H_{14}O)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-l-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1517). — Nadeln. F: 81°. $[\alpha]_D^{20}$: +134° (Alkohol; c = 0,4); Rotationsdispersion in Alkohol: P., R.

3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-dl-campher $C_{21}H_{27}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CH:C_{10}H_{14}O)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-dl-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 1520). Aus äquimolekularen Mengen 3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher und 3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher in Petroläther (P., R.). — Prismen (aus Petroläther). Monoklin sphenoidisch (HUTCHINSON). F: 83,5°. $[\alpha]_D^{20}$: +444° (Alkohol; c = 0,3).

N-Benzoyl-l-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{17}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$ *(S. 287)*. $[\alpha]_D^{20}$: +330° (Alkohol; c = 0,6); Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig: POPE, READ, *Soc.* **97**, 2206; POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2311, 2318; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-[2-Nitro-benzoyl]-l-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und 2-Nitro-benzoylchlorid in alkal. Lösung (POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2311, 2318). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +17,1° (Alkohol; c = 1), —58,4° (Benzol; c = 1), +30,0° (Eisessig; c = 1) (P., W.). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; ARMSTRONG, WALKER, *C.* **1913** II, 492; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-[3-Nitro-benzoyl]-l-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und 3-Nitro-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2311, 2319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. $[\alpha]_D^{20}$: +241,6° (Alkohol; c = 1), +229,4° (Benzol; c = 1), +250,4° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-[4-Nitro-benzoyl]-l-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und 4-Nitro-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2312, 2319). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 110°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +369,6° (Alkohol; c = 1), +320,6° (Benzol; c = 1), +380° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-p-Toluyl-l-tetrahydrochinaldin $C_{18}H_{19}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und p-Toluylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2313, 2320). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +334° (Alkohol; c = 1), +251,5° (Benzol; c = 1), +371° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-α-Naphthoyl-l-tetrahydrochinaldin $C_{21}H_{19}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CO\cdot C_{10}H_7)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und α-Naphthoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2316, 2322). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°. $[\alpha]_D^{20}$: +396° (Alkohol; c = 1), +338° (Benzol; c = 1), +397° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-β-Naphthoyl-l-tetrahydrochinaldin $C_{21}H_{19}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CO\cdot C_{10}H_7)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und β-Naphthoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, WINMILL,

Soc. **101**, 2317, 2322). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +339,3° (Alkohol; c = 0,4), +256° (Benzol; c = 1), +374° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-l-tetrahydrochinaldin $C_{16}H_{16}O_4N_2S$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und 3-Nitro-benzolsulfochlorid in Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2315, 2321). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Die gesättigte alkoholische Lösung enthält bei 20° 1,5% Substanz. $[\alpha]_D^{20}$: —85,4° (Alkohol; c = 0,5), —124° (Benzol; c = 1), —97° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-p-Toluolsulfonyl-l-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{19}O_2NS$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2314, 2320). — Pyramiden (aus Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —137° (Alkohol; c = 1), —134° (Benzol; c = 1), —122° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-[3-Nitro-4-methyl-benzolsulfonyl]-l-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{18}O_4N_2S$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N[SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NO_2]\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und 3-Nitro-4-methyl-benzolsulfochlorid in Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2316, 2321). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —48,7° (Alkohol; c = 0,5), —21° (Benzol; c = 1), —27° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; ARMSTRONG, WALKER, *C.* **1913 II**, 492; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-α-Naphthalinsulfonyl-l-tetrahydrochinaldin $C_{20}H_{19}O_2NS$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und α-Naphthalinsulfochlorid in Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2317, 2323). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Die farblose Lösung in Aceton wird schnell gelb. $[\alpha]_D^{20}$: +103,9° (Alkohol; c = 0,4), +75° (Benzol; c = 1), +89° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

N-β-Naphthalinsulfonyl-l-tetrahydrochinaldin $C_{20}H_{19}O_2NS$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin und β-Naphthalinsulfochlorid in Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* **101**, 2317, 2323). — Blättchen (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —226° (Alkohol; c = 1), —232° (Benzol; c = 1), —206,5° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* **109**, 1179.

4. ***5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dichlor-5-methyl-chinolin mit Zinn und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1087). — Flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{10}H_{13}N+HCl$. Nadeln und Blätter. F: 238—240°. Ziemlich schwer löslich. Die wäßr. Lösung gibt mit Kaliumdichromat und Salzsäure eine purpurviolette Färbung, die beim Erwärmen in Braungelb umschlägt.

CH_3, CH_2, CH_2, NH, CH_2

1-{δ-Oxo-η-[5-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]-β.ζ-heptadienyliden}-5-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{27}H_{32}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_9H_9N(OH)$: $CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot NC_9H_9\cdot CH_3$. *B.* Das Perchlorat entsteht aus 2 Mol 5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 1 Mol β-[Furyl-(2)]-acrolein in Gegenwart von Überchlorsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 217). — Perchlorat. Blau. F: 126°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K.

1-Nitroso-5-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{12}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\text{—}CH_2\\N(NO)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins bei der Einw. von Natriumnitrit in Wasser (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1087). — Prismen (aus Alkohol). F: 69—70°.

5. ***6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Tetrahydro-p-toluchinolin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 287)*. Kondensiert sich mit Mesoxalsäurediäthylester zu 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3371) (MARTINET, *C. r.* **166**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 66).

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CH_2 \cdot CH_2}_{NH \cdot CH_2}$

1.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CH_2 — CH_2}_{N(CH_3) \cdot CH_2}$. *B.* Aus 1.6-Dimethyl-chinoliniumjodid durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 509). — Blau fluorescierende Flüssigkeit. Kp_{754}: 264—265°; Kp_{14}: 130°. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure 1.6-Dimethyl-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Hauptprodukt) und 1.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8) (v. BRAUN, *B.* **49**, 1108). — Chloroplatinat. F: 175° (v. B., AU.). Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. F: 152° (v. B., AU.). Schwer löslich in Alkohol.

1.1.6-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CH_2 — CH_2}_{N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2}$. Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam Dimethyl-[γ-m-tolyl-propyl]-amin (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 510). — Jodid $C_{12}H_{18}N \cdot I$. Krystalle. F: 224°; schwer löslich in Alkohol (v. B., AU., *B.* **49**, 509).

1-Benzoyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CH_2 — CH_2}_{N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2}$. *B.* Aus 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1271). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78°. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120—140° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser N-Benzoyl-4-methyl-2-[γ-chlor-propyl]-anilin.

1-{ε-[6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = CH_3 \cdot C_9H_9N(OH){:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot NC_9H_9 \cdot CH_3$. — Bromid $C_{25}H_{29}N_2 \cdot Br$. *B.* Aus 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 381). Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 206°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 359. Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot.

1-{δ-Oxo-η-[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]-β.ζ-heptadienyliden}-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{27}H_{32}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_9H_9N(OH){:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot NC_9H_9 \cdot CH_3$. *B.* Das Perchlorat entsteht aus 2 Mol 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 1 Mol β-[Furyl-(2)]-acrolein in Gegenwart von Überchlorsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 217). — Perchlorat $C_{27}H_{31}ON_2 \cdot ClO_4 + aq(?)$. F: 132°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum in Alkohol: K. Liefert beim Kochen mit Eisessig unter Abspaltung von 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin 1-[γ-Furyl-(2)-allyliden]-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd (s. u.).

2.5-Bis-[6-methyl-tetrahydro-chinolyl-(1)]-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Chinon in siedendem Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3618). — Grünglänzende dunkle Würfel (aus Toluol). F: 197°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Ligroin, leicht in Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

$H_3C <^{C_6H_3(CH_2)}_{CH_2 — CH_2}> N \cdot C_6H_2O_2 \cdot N <^{C_6H_3(CH_2)}_{CH_2 — CH_2}> CH_3$

1-[γ-Furyl-(2)-allyliden]-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_9H_9N(OH){:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C_4H_3O$. *B.* Das Perchlorat entsteht aus äquimolekularen Mengen 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und β-[Furyl-(2)]-acrolein in Gegenwart von Überchlorsäure in Alkohol unter Kühlung (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 220). Aus 1-{δ-Oxo-η-[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]-β.ζ-heptadienyliden}-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumperchlorat (s. o.) durch Kochen mit Eisessig (K.). — Perchlorat $C_{17}H_{18}ON \cdot ClO_4$. Gelbe und rote Nadeln (aus Eisessig). F: 204°. Bei längerem Erhitzen auf 140—150° gehen die gelben Nadeln größtenteils in die roten über.

6. ***7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Tetrahydro-m-toluchinolin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 288)*. *B.* Aus 7-Methyl-chinolin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 381). — Kp_{18}: 143°.

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CH_2 \cdot CH_2}_{NH \cdot CH_2}$

1-{ε-[7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = CH_3\cdot C_9H_9N(OH){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot NC_9H_9\cdot CH_3$. — Bromid $C_{25}H_{29}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Pyridin und Bromcyan (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 382). Rote Blättchen (aus Aceton). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 359. Färbt tannierte Baumwolle orangerot.

7. ***8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Tetrahydro-o-toluchinolin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CH_2—CH_2—CH_2—NH-Ring, am Benzolring CH_3]

1.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, N-Methyl-tetrahydro-o-toluchinolin $C_{11}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}$ (*S. 288*). *B.* Aus der Dimethylsulfat-Verbindung des 8-Methyl-chinolins (S. 152) durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung (Freund, Gauff, *Ar.* **256**, 48). — Kp: 247—248° (F., G.), Kp_{756}: 247—248°; Kp_{12}: 127° (v. Braun, Aust, *B.* **49**, 509). — Einw. von Methanol und Salzsäure: F., G. Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure 1.8-Dimethyl-6-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (v. Braun, *B.* **49**, 1107). — Chloroplatinat. F: 208° (v. B., Au.), 211° (F., G.). Schwer löslich in heißem Wasser (v. B., Au.). — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Blättchen. F: 156° (Zers.) (v. B., Au.; F., G.).

1.1.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\end{matrix}$. Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam Dimethyl-[γ-m-tolyl-propyl]-amin (v. Braun, Aust, *B.* **49**, 510). — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 189°.

1-Benzoyl-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. Braun, Grabowski, Kirschbaum, *B.* **46**, 1272). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150° bis 160° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser N-Benzoyl-2-methyl-6-[γ-chlor-propyl]-anilin.

1-{ε-[8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = CH_3\cdot C_9H_9N(OH){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot NC_9H_9\cdot CH_3$. — Bromid $C_{25}H_{29}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Pyridin und Bromcyan (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 382). Krystallpulver. Sintert bei 75°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 359. Färbt tannierte Baumwolle oliv.

8. ***2.3-Dimethyl-2.3-dihydro-indol, 2.3-Dimethyl-indolin, α.β-Dimethyl-indolin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\\NH\end{matrix}>CH\cdot CH_3$.

1-{ε-[2.3-Dimethyl-indolinyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-2.3-dimethyl-indolinium-hydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2C_8H_6N(OH){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot NC_8H_6(CH_3)_2$. — Bromid $C_{25}H_{29}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-indolin, Pyridin und Bromcyan (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 380). Rotes Krystallpulver (aus Aceton). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Aceton. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot.

9. ***2.4(?)-Dimethyl-2.3-dihydro-indol, 2.4(?)-Dimethyl-indolin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.4(?)-Dimethyl-indol mit Zinn und Salzsäure (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 379). — Gelbes Öl. Kp: 237—239°.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_2—$CH\cdot CH_3$—NH (?)]

1-{ε-[2.4(?)-Dimethyl-indolinyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-2.4(?)-dimethyl-indoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2C_8H_6N(OH){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot NC_8H_6(CH_3)_2$. — Bromid $C_{25}H_{29}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 2.4(?)-Dimethyl-indolin, Pyridin und Bromcyan (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 379). Grünglänzendes, rotes Krystallpulver (aus Aceton). Sintert bei 95°; F: 105°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot.

10. ***2.5-Dimethyl-2.3-dihydro-indol, 2.5-Dimethyl-indolin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dimethyl-indol (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 378). — Gelbes Öl. Kp: 235—237°. — Chloroplatinat. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 208°.

$CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 \\ NH \end{matrix} > CH \cdot CH_3$

1-{ε-[2.5-Dimethyl-indolinyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-2.5-dimethyl-indolinium-hydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2C_8H_6N(OH){:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot NC_8H_6(CH_3)_2$. — Bromid $C_{25}H_{29}N_2 \cdot Br$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-indolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 378). Blaurote Krystalle (aus Aceton). F: 145°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B.; *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot.

4. Stammkerne $C_{11}H_{15}N$.

1. ***γ-Phenyl-pentamethylenimin, 4-Phenyl-piperidin, γ-Phenyl-piperidin*** $C_{11}H_{15}N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \\ H_2C —— NH —— CH_2 \end{matrix}$ *(S. 291).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösungen in neutralem und angesäuertem Alkohol: PURVIS, *Soc.* **103**, 2284, 2292.

2. ***2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 < \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ NH ——— CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 292).* Das bei der Reduktion von 2.4-Dimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol entstehende Produkt ist ein Gemisch von dl-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 112) und Iso-dl-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 112) (THOMAS, *Soc.* **101**, 725). Durch Kochen mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in verd. Alkohol erhält man das entsprechende Salz des d-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins, aus dem Filtrat das Salz des Iso-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins; das nach Abtrennung dieser Salze und Behandlung mit Bariumhydroxyd zurückbleibende Basengemisch kann man mit α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure in l-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Iso-d-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin spalten.

a) ***Rechtsdrehendes 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, d-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 < \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ NH ——— CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* s. oben. — Kp: 251—254° (THOMAS, *Soc.* **101**, 727). D_4^{20}: 1,0009. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +60,1° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{18}$: +57° (Alkohol; c = 1—4). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft dunkel. — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 226°. Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. $[\alpha]_D^{18}$: +84,4° (Wasser; c = 0,5); $[\alpha]_D^{18}$: +91,4° (Alkohol; c = 0,4). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsaures Salz $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 119°, F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, mäßig in Wasser und Essigester. $[\alpha]_D^{18}$: +85° (Wasser; c = 1), +99° (Alkohol; c = 1); Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln: TH.

1-Benzoyl-d-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4 < \begin{matrix} CH(CH_3) —— CH_2 \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus d-2.4-Dimethyl-tetrahydrochinolin und Benzoylchlorid in Natronlauge (THOMAS, *Soc.* **101**, 729). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D^{18}$: —313° (Benzol; c = 1), —380° (Alkohol; c = 0,5); Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln: TH.

b) ***Linksdrehendes 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, l-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 < \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ NH ——— CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* s. oben. — D_4^{20}: 1,0008 (THOMAS, *Soc.* **101**, 732). $[\alpha]_D^{20}$: —57,2° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{18}$: —56° (Alkohol; c = 1—3). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystallpulver. F: 226°. $[\alpha]_D$: —81,5° (Wasser; c = 0,6), —93° (Alkohol; c = 1). — α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsaures Salz. $[\alpha]_D^{18}$: —86° (Wasser; c = 1), —98° (Alkohol; c = 1); Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln: TH., *Soc.* **101**, 732.

1-Benzoyl-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4 < \begin{matrix} CH(CH_3) —— CH_2 \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. Tafeln. F: 98—99° (THOMAS, *Soc.* **101**, 732). $[\alpha]_D^{18}$: +314° (Benzol; c = 1), +378° (Alkohol; c = 4); Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln: TH.

c) ***Inaktives 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, dl-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{NH—CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen d- und l-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (THOMAS, *Soc.* **101**, 733). — Hydrochlorid. Krystallpulver. F: 220—222°.

1-Benzoyl-dl-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)—CH_2}{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus dl-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (THOMAS, *Soc.* **101**, 726). Aus äquimolekularen Mengen 1-Benzoyl-d- und 1-Benzoyl-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (TH., *Soc.* **101**, 733). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aceton, Chloroform und Essigester.

d) ***Rechtsdrehendes Iso-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Iso-d-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{NH—CH\cdot CH_3}$. *B.* s. S. 111. — Gelbliches Öl. Kp: 244—246° (THOMAS, *Soc.* **101**, 733). D_4^{15}: 1,0044. $[\alpha]_D^{15}$: +18,2° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{18}$: +18,5° (Alkohol; c = 2). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystallpulver. F: 178—180°. $[\alpha]_D^{18}$: +5,1° (Wasser; c = 1). — α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsaures Salz $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Würfel. F: 176—178°. $[\alpha]_D^{18}$: —55° (Wasser; c = 1).

e) ***Linksdrehendes Iso-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Iso-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{NH—CH\cdot CH_3}$. *B.* s. S. 111. — Kp: 243—244° (THOMAS, *Soc.* **101**, 730). D_4^{15}: 1,0063. $[\alpha]_D^{15}$: —18,0° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{18}$: —17,6° (Alkohol; c = 1). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystallpulver. F: 178—180°. $[\alpha]_D^{15}$: —5,1° (Wasser; c = 2). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsaures Salz $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Würfel (aus sehr verd. Alkohol). F: 176—178°. $[\alpha]_D^{18}$: +55,7° (Wasser; c = 1).

1-Benzoyl-iso-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)—CH_2}{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus Iso-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (THOMAS, *Soc.* **101**, 731). — Würfel (aus Alkohol). F: 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. Ist in alkoh. Lösung optisch inaktiv.

f) ***Inaktives Iso-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Iso-dl-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{NH—CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Iso-d- und Iso-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (THOMAS, *Soc.* **101**, 734). — Kp: 246°.

3. ***2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. dl-Form *(S. 293)*. *B.* Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erhitzen für sich oder mit Säuren, neben 2.6-Dimethyl-chinolin (JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 338; vgl. EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1380). — Reagiert mit Mesoxalsäure-diäthylester analog Tetrahydrochinolin (S. 94) (MARTINET, *C. r.* **166**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 66).

CH_3 · [Ring] · CH_2 · CH_2 · $CH\cdot CH_3$ · NH

1-{ε-[2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{27}H_{34}ON_2 = (CH_3)_2C_9H_8N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NC_9H_8(CH_3)_2$. — Bromid $C_{27}H_{33}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 383). Rote Nadeln mit 1 H_2O (aus Aceton). F: 126°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 360. Färbt tannierte Baumwolle orangerot.

8-Brom-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{14}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Kochen mit Mineralsäuren, neben 8-Brom-2.6-dimethyl-chinolin und wenig 2.6-Dimethyl-chinolin (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* **101**, 1392).

CH_3 · [Ring] · CH_2 · CH_2 · $CH\cdot CH_3$ · NH · Br

1-Benzoyl-8-brom-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{18}ONBr$ = $CH_3\cdot C_6H_2Br<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. Krystalle (aus Alkohol). F: 143—144° (Garrod, Jones, Evans, *Soc.* **101**, 1392).

4. ***4.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Oxy-4.6-dimethyl-chinolin mit Natrium und siedendem Alkohol (Ewins, King, *Soc.* **103**, 111). — Kp_{750}: 254—256°; Kp_{15}: 135—137°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die über Blau in Grün übergeht. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Benzol). F: 116—117°. — Pikrolonat $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 204—205°.

[Formel: CH_3 am Benzolring; $CH(CH_3)$—CH_2—CH_2—NH]

1-Benzoyl-4.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH(CH_3)\text{——}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 4.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Ewins, King, *Soc.* **103**, 111). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 109—110°.

5. ***4.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Oxy-4.7-dimethyl-chinolin mit Natrium und siedendem Alkohol (Ewins, King, *Soc.* **103**, 110). — Kp_{769}: 268—270°; Kp_{13}: 136—138°. Flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die auf Zusatz von konz. Salpetersäure in Rotbraun übergeht. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155—156°.

1-Benzoyl-4.7-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH(CH_3)\text{——}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 4.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Ewins, King, *Soc.* **103**, 110). — Blättchen (aus Petroläther). F: 84° bis 85°.

6. ***4.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Oxy-4.8-dimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol (Ewins, King, *Soc.* **103**, 108). — Kp_{750}: 256—258°; Kp_{16}: 133—134°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr schwer löslich in Wasser. — Gibt in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Salpetersäure eine tief orangerote Färbung. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Prismen. F: 160°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

1-Benzoyl-4.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH(CH_3)\text{——}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 4.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Ewins, King, *Soc.* **103**, 109). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 104° bis 105°.

7. ***6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** (α-Cytisolidin) $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 294)*. *B.* Durch Reduktion von 6.8-Dimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol (Ewins, *Soc.* **103**, 103; Späth, *M.* **40**, 120). Durch Reduktion von 2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol (Freund, *B.* **37**, 20; Sp.). In geringer Menge beim Erhitzen von Cytisin (Syst. No. 3567) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 225—230° (E., *Soc.* **103**, 101). — Kp_{11}: 137° (E.). Flüchtig mit Wasserdampf (E.; Sp.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 216° (F.), 214—215° (Zers.) (Sp.). — Pikrat. Orangegelbe Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 147—148° (E.).

1.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{17}N$ = $(CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\ N(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid (Ewins, *Soc.* **103**, 104). — $C_{12}H_{17}N + HI$. Prismen (aus Methanol + Äther). F: 164—165°.

1-Benzoyl-6.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Ewins, *Soc.* **103**, 104). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 103°.

8. *1-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin* $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH(C_2H_5)\cdot NH\end{matrix}$.

1.2-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{13}H_{19}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH(C_2H_5)\cdot N\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 1.2-Diäthyl-1.2-dihydro-isochinolin mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 334). — Kp_{18}: 122°. — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 809). Zersetzt sich bei 106—108°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

1.2.2 - Triäthyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH(C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_2\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.2-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Äthyljodid (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 349). — Jodid $C_{15}H_{24}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 162—164°.

2 - Propyl - 1 - äthyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{14}H_{21}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH(C_2H_5)\cdot N\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Man setzt N-Propyl-isochinoliniumjodid mit Äthylmagnesiumjodid um und reduziert das Reaktionsprodukt (2-Propyl-1-äthyl-1.2-dihydro-isochinolin) mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 346). — Gelbliches, fluorescierendes Öl. Kp_{25}: 140°. — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 150—152°.

1.2 - Diäthyl - 2 - allyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{25}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH(C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Jodide entsteht aus 1.2-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Allyljodid; die beiden Jodide werden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in dem das α-Jodid schwerer löslich ist, getrennt (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 342). — α-Jodid $C_{16}H_{24}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (FOCK). Zersetzt sich bei 192°. — β-Jodid $C_{16}H_{24}N\cdot I$. Krystallbüschel (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 153°.

2-Propyl-2-allyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{27}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH(C_2H_5)\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Propyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Allyljodid (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 346). — Jodid $C_{17}H_{26}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170—172°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

1.2 - Diäthyl - 2 - benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{20}H_{27}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH(C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Bromide bezw. Jodide entsteht aus 1.2-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Benzylbromid bezw. Benzyljodid (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 335, 340). Die Jodide entstehen auch aus den [d-Campher]-β-sulfonaten (s. unten) durch Einw. von Kaliumjodid-Lösung (W., B., *A.* **401**, 340). Ein Chlorid entsteht aus den beiden Jodiden durch Schütteln mit Silberchlorid (W., B., *A.* **401**, 342). Trennung der Bromide durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in dem das α-Bromid schwerer löslich ist, Trennung der Jodide durch Auslesen. — Chlorid. Zersetzt sich bei 223—224°. — α-Bromid $C_{20}H_{26}N\cdot Br$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol). Monoklin (FOCK). Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Essigester. — β-Bromid $C_{20}H_{26}N\cdot Br$. Krystallpulver (aus verd. Alkohol oder aus Alkohol + Äther). Monoklin(?) (FOCK). Zersetzt sich bei 195°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton und Essigester. — α-Jodid $C_{20}H_{26}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 814). Zersetzt sich bei 195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton. — β-Jodid $C_{20}H_{26}N\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 814). Zersetzt sich bei 195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton. Färbt sich an der Luft allmählich gelb. — $2C_{20}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrot. Zersetzt sich bei 194°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Salze der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{20}H_{26}N\cdot C_{10}H_{15}O_4S$. α-Form. *B.* Aus dem α-Bromid und dem Silbersalz der [d-Campher]-β-sulfonsäure durch Erwärmen in Essigester (W., B.). Krystalle. Zersetzt sich bei 168—170°. $[\alpha]_D$: +10,5° (Wasser; c = 1). β-Form. *B.* Aus dem β-Bromid und dem Silbersalz der [d-Campher]-β-sulfonsäure durch Erwärmen in Essigester (W., B.). Zersetzt sich bei 105°. $[\alpha]_D$: +10,6° (Wasser; c = 3). — Salze der α-Brom-

[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{20}H_{26}N\cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$. α-Form. *B.* Aus dem α-Bromid und dem Silbersalz der α-Brom [d-campher]-π-sulfonsäure durch Erwärmen in Essigester (W., B.). Krystalle (aus Essigester + Alkohol). Monoklin sphenoidisch (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 814). Zersetzt sich bei 185—187°. $[\alpha]_D$: +46,1° (sehr verd. Alkohol; c = 1). β-Form. *B.* Aus dem β-Bromid und dem Silbersalz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure durch Erwärmen in Essigester (W., B.). Krystalle (aus Essigester + Alkohol). Monoklin sphenoidisch (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 814). Zersetzt sich bei 213°. $[\alpha]_D$: +46,9° (Wasser; c = 2).

[1-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(2)]-essigsäure-[l-menthylester]-hydroxyäthylat, l-Menthylester des 2-Carboxymethyl-1.2-diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyds $C_{25}H_{41}O_3N = C_6H_4\begin{cases}CH_2\text{———}CH_2\\CH(C_2H_5)\cdot N(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}\end{cases}$. *B.* Ein Gemisch von vier stereoisomeren Jodiden entsteht aus 1.2-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Jodessigsäure-l-menthylester; die Jodide werden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **404**, 327). — α-Jodid $C_{25}H_{40}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (*Groth, Ch. Kr.* **5**, 812). Zersetzt sich bei 201—203°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Wasser. $[\alpha]_D$: —35,9° (Alkohol, c = 2; Chloroform, c = 3). Beim Schütteln der methylalkoholischen Lösung mit feuchtem Silberoxyd entsteht ein in Wasser rechtsdrehendes Betain. — β-Jodid $C_{25}H_{40}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (*Groth, Ch. Kr.* **5**, 812). Zersetzt sich bei 195°. Leichter löslich in Alkohol und Aceton als das α-Jodid, schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —31° (Alkohol; c = 1), —29,6° (Chloroform; c = 4). Beim Schütteln der methylalkoholischen Lösung mit feuchtem Silberoxyd entsteht ein in Wasser linksdrehendes Betain. — γ-Jodid $C_{25}H_{40}O_2N\cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (*Groth, Ch. Kr.* **5**, 813). Zersetzt sich bei 162°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser. $[\alpha]_D$: —27,2° (Alkohol; c = 1—3), —25° (Chloroform; c = 3). Beim Schütteln der methylalkoholischen Lösung mit feuchtem Silberoxyd entsteht ein in Wasser linksdrehendes Betain. — δ-Jodid $C_{25}H_{40}O_2N\cdot I$(?). Zersetzt sich bei 194—195°. Leicht löslich in Alkohol.

9. ***2-Methyl-3-äthyl-2.3-dihydro-indol, 2-Methyl-3-äthyl-indolin, α-Methyl-β-äthyl-indolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_2H_5)\\NH\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-β-äthyl-indol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 380). — Gelbes Öl. Kp: 251—252°.

1-{ε-[2-Methyl-3-äthyl-indolinyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-2-methyl-3-äthyl-indoliniumhydroxyd $C_{27}H_{34}ON_2 = (C_2H_5)(CH_3)C_8H_6N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NC_8H_6(CH_3)\cdot C_2H_5$. — Bromid $C_{27}H_{33}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 2-Methyl-3-äthyl-indolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 380). Grüne Krystalle (aus Aceton). F: 115°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Eisessig, Aceton und Essigester mit roter Farbe. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot.

10. ***2.3.3-Trimethyl-dihydroindol, 2.3.3-Trimethyl-indolin, α.β.β-Trimethyl-indolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\NH\end{matrix}>CH\cdot CH_3$.

1.1.2.3.3-Pentamethyl-indoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(CH_3)_2(OH)\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ *(S. 295)*. Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin (Hauptprodukt) und N.N-Dimethyl-2-tert.-amyl-anilin (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2620).

5. Stammkerne $C_{12}H_{17}N$.

1. ***α-Methyl-α'-phenyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-6-phenyl-piperidin, α-Methyl-α'-phenyl-piperidin*** $C_{12}H_{17}N = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$.

1-Äthyl-dl-2-methyl-6-phenyl-piperidin $C_{14}H_{21}N = \begin{matrix}H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\\C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dl-2-Methyl-6-phenyl-piperidin durch Kochen mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd (SCHOLTZ, *B.* **43**, 2125). — Kp: 258°. D_4^{20}: 0,9520.

1-Propyl-dl-2-methyl-6-phenyl-piperidin $C_{15}H_{23}N$ =
H_2C———CH_2———CH_2
$C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-2-Methyl-6-phenyl-piperidin durch Kochen mit Propyljodid und Kaliumhydroxyd (SCHOLTZ, *B.* **43**, 2124). — Kp: 264—265° (korr.). D_4^{20}: 0,9101.

1-Äthyl-1-allyl-dl-2-methyl-6-phenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{17}H_{27}ON$ =
H_2C——————CH_2——————CH_2
$C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot CH{:}CH_2)(OH)\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Jodide entsteht aus 1-Äthyl-dl-2-methyl-6-phenyl-piperidin und Allyljodid (SCHOLTZ, *B.* **43**, 2125). — α-Jodid. Öl. — α-Chloroplatinat $2C_{17}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 211° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. — β-Jodid $C_{17}H_{26}N\cdot I$. Prismen (aus Wasser). F: 198°. — β-Chloroaurat $C_{17}H_{26}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 136°. — β-Chloroplatinat $2C_{17}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 223°. Schwer löslich in Wasser.

1-Propyl-1-benzyl-dl-2-methyl-6-phenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{22}H_{31}ON$ =
H_2C——————CH_2——————CH_2
$C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Propyl-dl-2-methyl-6-phenyl-piperidin und Benzyljodid (SCHOLTZ, *B.* **43**, 2124). — Jodid $C_{22}H_{30}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 105°.

1.1-o-Xylylen-dl-2-methyl-6-phenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{20}H_{25}ON$ = $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N(OH){<}{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH(C_6H_5)\cdot CH_2}{>}CH_2$. *B.* Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Bromide entsteht beim Erwärmen von dl-2-Methyl-6-phenyl-piperidin mit o-Xylylenbromid in alkoh. Kalilauge; man trennt sie durch fraktionierte Fällung aus Chloroform mit Äther (SCHOLTZ, *B.* **43**, 2125). — α-Bromid $C_{20}H_{24}N\cdot Br$. Prismen (aus Wasser). F: 226°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — α-Chloroplatinat. Nadeln (aus Wasser). F: 238° (Zers.). Schwer löslich. — β-Bromid $C_{20}H_{24}N\cdot Br$. Krystalle. F: 228°. Leicht löslich in Wasser. — β-Chloroplatinat. Prismen (aus Wasser). F: 259° (Zers.). Schwer löslich.

2. ***Stammkern*** $C_{12}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. [C_6H_4 mit $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ >NH]

N-Methylderivat $C_{13}H_{19}N = C_6H_4{<}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}N\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlormethylat des Julolidins (S. 133) durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1225). — Kp_{23}: 144—148° (Zers.) (v. B., H., W.; vgl. v. B., NEUMANN, *B.* **52**, 2016); $Kp_{0,01}$: 87—89° (v. B., N.). Flüchtig mit Wasserdampf (v. B., H., W.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung Isophthalsäure (v. B., H., W.; v. B., N.). — $2C_{13}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 191° (v. B., H., W.). Kaum löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (Zers.) (v. B., H., W.; v. B., N.). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{14}H_{23}ON = C_6H_4{<}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}N(CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{22}N\cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1226). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178° (v. B., NEUMANN, *B.* **52**, 2016).

3. ***2-Propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{12}H_{17}N = C_6H_4{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5}$ (*S. 298*). *B.* Aus 1-Cyan-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 110° (v. BRAUN, AUST, *B.* **47**, 3027). — Kp_{20}: 152° (v. B., AU.); Kp_{10}: 140—140,5° (MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* **56** [1923], 1357). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 220° (v. B., AU.), 221—222° (M., SCH., *B.* **56**, 1354, 1357, 1362; vgl. FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 246). Sublimierbar (M., SCH.). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser (M., SCH.; v. B., AU.). — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune bis orangefarbene Platten (aus Alkohol oder Äther). F: 125°; krystallisiert mit 1 Mol H_2O aus Wasser, mit $^1/_2$ Mol Toluol aus Toluol (M., SCH.).

1-Methyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{19}N$ = $C_6H_4{<}{CH_2—CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus 1-Methyl-2-propyl-1.2-dihydro-chinolin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, AUST, *B.* **47**, 3026; vgl. FREUND, KESSLER, *J. pr.*

[2] 98, 245, 247; MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* 56 [1923], 1354, 1362) oder, in besserer Ausbeute, bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (M., SCH., *B.* 56, 1358). — Kp: 272—276° (F., K.); Kp_{20}: 151—157° (v. B., AU.); Kp_{10}: 144,5° (M., SCH.). Flüchtig mit Wasserdampf (v. B., AU.; M., SCH.). — Pikrat $C_{12}H_{19}N+C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 120° (v. B., AU.), 123° (M., SCH.).

1.1-Dimethyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{14}H_{23}ON$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\text{———}CH_2}_{N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Das Jodid entsteht durch Erhitzen von 1-Methyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* 56 [1923], 1359; FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 247). — Jodid $C_{14}H_{22}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 180° und 200° unter Zerfall in Methyljodid und 1-Methyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (M., SCH.; F., K.).

1-Benzoyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{19}H_{21}ON$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\text{———}CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus 2-Propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in Äther durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* 56 [1923], 1358; v. BRAUN, AUST, *B.* 47, 3027). — Plättchen (aus Alkohol oder Äther). F: 102° (M., SCH.), 97° (v. B., AU.). Unlöslich in Wasser (M., SCH.).

1-Cyan-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{16}N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\text{—}CH_2}_{N(CN)\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus 1-Methyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Erwärmen mit Bromcyan (v. BRAUN, AUST, *B.* 47, 3026). — Gelbliche Flüssigkeit, die bei starkem Abkühlen zu krystallisieren beginnt. Kp_{20}: 201—202°.

4. ***8-Propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{12}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-8-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{19}N$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2\text{——}CH_2}_{N(CH_3)\text{—}CH_2}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-8-propyl-chinoliniumjodid mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* 51, 1223). — Zeigt in äther. Lösung schwache Fluorescenz. — $2C_{13}H_{19}N+2HCl+PtCl_4$. Tiefrotes Krystallpulver. F: 164°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Tiefrote Krystalle (aus Äther). F: 108—109°. Schwer löslich in Alkohol.

5. ***2-Isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{12}H_{17}N$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{NH\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2}$.

1-Methyl-2-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{19}N$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\text{——}CH_2}_{N(CH_3)\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-2-isopropyl-1.2-dihydro-chinolin[1]) mit Zinn und Salzsäure (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 252). — Kp: 265° bis 266°.

1.1-Dimethyl-2-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{14}H_{23}ON$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\text{———}CH_2}_{N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Methyl-2-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 252). — Jodid. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 179° bis 180°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

6. ***2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{12}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 299*). *B.* Aus den beiden Formen des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins beim Erhitzen für sich oder mit Säuren, neben 2.6.8-Trimethyl-chinolin (JONES, EVANS, *Soc.* 99, 335). Durch Reduktion von 2.6.8-Trimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol (J., E.). — Tafeln. F: 50—51°. Kp_{780}: 260—261°; Kp_{14}: 142—143°. — $C_{12}H_{17}N$ + HCl. Prismen (aus Wasser). F: 208—209° (J., E.). — Hydrobromid. Prismen. F: 222—223° (J., E.). — Perjodid. Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156° (GARROD, J., E.,

[1]) Vgl. Anm. S. 132.

Soc. **101**, 1394). — Chloroplatinat. Braune Prismen. F: 210° (J., E.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96° (G., J., E.). — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 179° (J., E.). — Salz einer [d-Campher]-sulfonsäure. Nadeln (aus Aceton). F: 230° (J., E.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Tafeln (aus Aceton). F: 194—195° (J., E.).

1.2.6.8 - Tetramethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{13}H_{19}N$ = $(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CH_2}{N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Methyljodid (JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 337). — Kp_{775}: 256—257°. — $C_{13}H_{19}N + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 168—169°. — Chloroplatinat. Braune Nadeln. F: 205° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 190—191°.

1 - Benzyl - 2.6.8 - trimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{19}H_{23}N$ = $(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CH_2}{N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzyljodid (JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 338). — $C_{19}H_{23}N + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 227° (Zers.).

1 - Acetyl - 2.6.8 - trimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{14}H_{19}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CH_2}{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH_3}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109° (JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 337).

1 - Benzoyl - 2.6.8 - trimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{19}H_{21}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CH_2}{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$. Prismen (aus Alkohol). F: 143° (JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 336).

1 - Nitroso - 2.6.8 - trimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{12}H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CH_2}{N(NO)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Natriumnitrit in verd. Säure (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* **101**, 1394). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°.

7. ***1 - Propyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin*** $C_{12}H_{17}N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot NH}$.

2 - Äthyl - 1 - propyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{14}H_{21}N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot C_2H_5}$. *B.* Man setzt 2-Äthyl-isochinoliniumjodid mit Propylmagnesiumbromid um und reduziert das Reaktionsprodukt mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 343). — Kp_{15}: 143°. — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 810). Zersetzt sich bei 109° bis 110°.

1.2 - Dipropyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{15}H_{23}N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot CH_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Man setzt 2-Propyl-isochinoliniumjodid mit Propylmagnesiumjodid um und reduziert das Reaktionsprodukt mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 347). — Kp_{18}: 145°.

2-Äthyl-2-allyl-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{27}ON$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH}$. *B.* Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Jodide entsteht aus 2-Äthyl-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Allyljodid; die beiden Jodide werden durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol, in dem das α-Jodid schwerer löslich ist, getrennt (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 344). — α-Jodid $C_{17}H_{26}N\cdot I$. Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 810). Zersetzt sich bei 165—167°. — β-Jodid $C_{17}H_{26}N\cdot I$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 811). Zersetzt sich bei 165—167°. In 50%igem Alkohol ca. 3mal leichter löslich als das α-Jodid.

1.2-Dipropyl-2-allyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{29}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Jodide entsteht aus 1.2-Dipropyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Allyljodid; die Jodide werden durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol getrennt (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 348). — α-Jodid $C_{18}H_{28}N\cdot I$. Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 811). Zersetzt sich bei 174—175°. — β-Jodid $C_{18}H_{28}N\cdot I$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Monoklin (FOCK). Zersetzt sich bei 165—167°.

2-Äthyl-2-benzyl-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{21}H_{29}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Bromide bezw. Jodide entsteht aus 2-Äthyl-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Benzylbromid bezw. Benzyljodid; die beiden Bromide bezw. Jodide werden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt, in dem das α-Bromid bezw. α-Jodid schwerer löslich ist (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 343, 344). — α-Bromid $C_{21}H_{28}N\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 204—205°. — α-Jodid $C_{21}H_{28}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 174°. — β-Bromid $C_{21}H_{28}N\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 187—190°. — β-Jodid $C_{21}H_{28}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165° bis 166°.

1.2-Dipropyl-2-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{22}H_{31}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Das Bromid bezw. Jodid entsteht aus 1.2-Dipropyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Benzylbromid bezw. Benzyljodid (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 347). — Bromid $C_{22}H_{30}N\cdot Br$. Zersetzt sich bei 187°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Jodid $C_{22}H_{30}N\cdot I$. Zersetzt sich bei 176°.

[1-Propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolyl-(2)]-essigsäure-[l-menthylester]-hydroxyäthylat, l-Menthylester des 2-Carboxymethyl-2-äthyl-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyds $C_{26}H_{43}O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19})\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Jodide entsteht bei der Einw. von Jodessigsäure-l-menthylester auf 2-Äthyl-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin; man trennt die Jodide durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Aceton (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **404**, 332). — α-Jodid $C_{26}H_{42}O_2N\cdot I$. Krystalle. Zersetzt sich bei 182—183°. Schwerer löslich als das β-Jodid. $[\alpha]_D$: —25,2° (Alkohol; c = 2). Liefert beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in Methanol ein in Wasser rechtsdrehendes Betain. — β-Jodid $C_{26}H_{42}O_2N\cdot I$. Undeutliche Krystalle. Zersetzt sich bei 163—165°. $[\alpha]_D$: —33° (Alkohol; c = 4). Liefert beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in Methanol ein linksdrehendes Betain.

8. ***2-Methyl-7-propyl-dihydroindol, 2-Methyl-7-propyl-indolin*** $C_{12}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Indolinring mit CH_2, $CH\cdot CH_3$, NH, $C_2H_5\cdot CH_2$]

1.2-Dimethyl-7-propyl-indolin $C_{13}H_{19}N$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\N(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Chlormethylat des α_1-Methyl-lilolidins (S. 133) in Wasser (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1221). — Kp_{15}: 151°. — $2C_{13}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrot. F: 177—178°. Kaum löslich in Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

6. Stammkerne $C_{13}H_{19}N$.

1. ***2-β-Phenäthyl-piperidin, α-Phenyl-β-[α-piperidyl]-äthan, α-Stilbazolin*** $C_{13}H_{19}N$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

N.N-o-Xylylen-α-stilbazoliniumhydroxyd $C_{21}H_{27}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N(OH)<\begin{matrix}CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Das Bromid entsteht aus je 1 Mol α-Stilbazolin und o-Xylylenbromid in siedender alkoholischer Kalilauge (SCHOLTZ, *B.* **44**, 487). — Bromid $C_{21}H_{26}N\cdot Br$. Sirup. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{21}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 132°. Sehr schwer löslich in Wasser.

2. ***2-Isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{13}H_{19}N$ = $C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Durch Reduktion von 2-Isobutyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* **58** [1925], 2320, 2324; vgl. FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 249). — Kp: 283° (F., K.); Kp_{20}: 159—160° (M., ST., B.). — $C_{13}H_{19}N$ + HCl. Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure). F: 217° (M., ST., B.), 223—224° (F., K.). Sublimiert unzersetzt (F., K.; M., ST., B.). — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol); F: 130—131° (M., ST., B.). Krystalle mit $1 H_2O$ (aus Wasser); F: 68—72° (M., ST., B.).

1-Methyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{14}H_{21}N$ = $C_6H_4\langle{CH_2 — CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Aus 1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydro-chinolin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* **58** [1925], 2325; vgl. FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 249). Das Hydrojodid entsteht durch Erhitzen von 2-Isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (M., ST., B., *B.* **58**, 2324; vgl. F., K.). — Hellgelbes Öl. Kp: 263° (F., K.); Kp_{18}: 157° (M., ST., B.). — $C_{14}H_{21}N$ + HI. Prismen (aus Alkohol). F: 158—159° (M., ST., B.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Benzol (M., ST., B.). — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin (M., ST., B.).

1.1-Dimethyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON$ = $C_6H_4\langle{CH_2 —— CH_2 \atop N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Das Jodid entsteht durch Erhitzen von 1-Methyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Methyljodid im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* **58** [1925], 2325; vgl. FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°, bei schnellem Erhitzen 151° (M., ST., B.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (M., ST., B.).

3. ***2.5.6.8-Tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{13}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus den beiden Formen des 4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins durch Erhitzen für sich auf 160° oder beim Kochen mit Mineralsäuren, neben 2.5.6.8-Tetramethyl-chinolin (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* **101**, 1392). — Kp_{756}: 290—292°. — $C_{13}H_{19}N$ + HCl. Nadeln (aus Wasser). F: 252° (Zers.). — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182°.

[Formel: CH_3, CH_3, CH_2, CH_2, NH, $CH\cdot CH_3$, CH_3]

1-Benzoyl-2.5.6.8-tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{20}H_{23}ON$ = $(CH_3)_3C_6H\langle{CH_2 —— CH_2 \atop N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 254° (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* **101**, 1393).

F. Stammkerne $C_nH_{2n-9}N$.

1. Stammkerne C_8H_7N.

1. ***Pyrrocolin, Indolizin*** („Pyrindol") C_8H_7N. Bezifferung der von diesen Namen abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — Zur Konstitution vgl. a. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **60** [1927], 1610; TSCH., STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1068. — *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1.3-Diacetyl-indolizin (Picolid; Syst. No. 3222) mit 25%iger Salzsäure (SCHOLTZ, *B.* **45**, 742). — Nach Naphthalin riechende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 74°; Kp: 205°; ist mit Wasserdampf flüchtig (SCH., *B.* **45**, 743). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in warmen verdünnten Säuren unter allmählicher Zersetzung (SCH., *B.* **45**, 743). — Wird in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat und Chromsäure sofort oxydiert (SCH., *B.* **45**, 743). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-[α.γ-Butadienyl]-pyrrol (SCH., *B.* **45**, 745). Eine Lösung von Pyrrocolin, Kaliumjodid und Kaliumjodat in verd. Alkohol liefert beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure eine schwarze, unlösliche, leicht zersetzliche Verbindung (Dijod-pyrrocolin?) (SCH., FRAUDE, *B.* **46**, 1080). Pyrrocolin gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° das Jodmethylat des 1.2(oder 1.3 oder 2.3)-Dimethyl-pyrrocolins (SCH.,

[Schema: 4, 5, 6, 7, N, 1 CH, 2 CH, 3 CH]

B. **45**, 1722; vgl. SCH., *Ar.* **251**, 673). Reagiert heftig mit Chloral unter Bildung eines tiefblauen Pulvers; beim Umsetzen mit Chloralhydrat in alkoh. Lösung entsteht 2(oder 3)-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-pyrrocolin (S. 218) (SCH., *B.* **45**, 738, 745). Liefert mit Benzaldehyd in Alkohol Phenyl-di-[indolizyl-(2 oder 3)]-methan (Syst. No. 3493); reagiert analog mit anderen aromatischen Aldehyden (SCH., *B.* **45**, 743). Bei kurzem Kochen mit Aceton in Eisessig-Lösung bildet sich Dimethyl-di-[indolizyl-(2 oder 3)]-methan (Syst. No. 3489); analog verläuft die Reaktion mit Acetophenon (SCH., *B.* **45**, 1723). Beim Behandeln mit Chinon in alkoh. Lösung erhält man 2.3-Dichinonyl-pyrrocolin (Syst. No. 3237) (SCH., FR., *B.* **46**, 1080). Pyrrocolin liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 1-Acetyl-pyrrocolin (SCH., *B.* **45**, 1724; vgl. SCH., FR., *B.* **46**, 1073; TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1071, 1075). Gibt beim Auflösen in Benzoylchlorid 1-Benzoyl-pyrrocolin (SCH., FR., *B.* **46**, 1079). Bei Einw. von Phosgen in Toluol entsteht Indolizin-carbonsäure-(1oder 2)-chlorid (SCH., FR., *B.* **46**, 1079). Die Kondensation mit Acetessigester in wäßrig-alkoholischer Salzsäure führt zu der Verbindung $NC_8H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}{C(CH_3)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}>C_8H_5N$ (Syst. No. 3677) (SCH., FR., *B.* **46**, 1081). Beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung bildet sich 1-Benzolazo-pyrrocolin (Syst. No. 3448) (SCH., FR., *B.* **46**, 1078). Beim Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Isatin in Eisessig erhält man eine Verbindung $C_{32}H_{22}O_3N_4$ (s. bei Isatin, Syst. No. 3206) (SCH., *B.* **45**, 1723). — Pyrrocolin gibt in sehr verd. Schwefelsäure mit Kaliumjodat eine blaue Lösung (SCH., *B.* **45**, 743). Die salzsaure Lösung färbt einen Fichtenholzspan rot (SCH., *B.* **45**, 736). Beim Erhitzen von Pyrrocolin mit etwas Oxalsäure erhält man eine dunkle Schmelze, die sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst (SCH., *B.* **45**, 737). Beim Erhitzen mit der doppelten Menge Isatin in Eisessig entsteht eine tiefviolette Färbung (SCH., *B.* **45**, 736).

x.x-Dinitro-pyrrocolin (?) $C_8H_5O_4N_3 = C_8H_5N(NO_2)_2$(?). *B.* Beim Erwärmen von Picolid mit konz. Salpetersäure in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **45**, 1722). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 229°. Fast unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. ***2.3-Benzo-pyrrol, Indol*** bezw. ***2.3-Benzo-pyrrolenin, Indolenin*** $C_8H_7N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}>CH$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N}>CH$ *(S. 304).*

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Findet sich im Blütenöl von Cheiranthus cheiri (Goldlack) (KUMMERT, *Ch. Z.* **35**, 667) und von Robinia Pseudacacia (ELZE, *Ch. Z.* **34**, 814). In den flüchtigen Duftstoffen der Blüten verschiedener Citrus- und Coffea-Arten (SACK, *C.* **1911** I, 1367), von Hevea brasiliensis und von Randia formosa (S., *C.* **1911** II, 695). Indol entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteer (WEISSGERBER, *B.* **43**, 3520). Über die Bildung von Indol aus Eiweißstoffen durch pankreatische Verdauung und Fäulnis vgl. v. MORACZEWSKI, *Bio. Z.* **51**, 340; **70**, 37; A. FISCHER, *Bio. Z.* **70**, 105; WYETH, *Biochem. J.* **13**, 10. Über Indol erzeugende Mikroorganismen vgl. a. DOBRWOTSKI, *C.* **1910** II, 1678. Indol entsteht in sehr geringer Menge aus Eiweißstoffen beim Erwärmen mit Wasser oder verd. Alkalien (HERZFELD, *Bio. Z.* **56**, 85). Bei der trocknen Destillation von Ovalbumin unter 20—22 mm Druck (PICTET, CRAMER, *Helv.* **2**, 194). Bei der Einw. des Bacillus Proteus vulgaris Hauser auf Tryptophan (BERTHELOT, *C. r.* **156**, 641). Über das Auftreten von Indol in menschlichen Fäces bei verschiedener Ernährung vgl. v. M.; HE., *Bio. Z.* **51**, 314.

Indol entsteht bei der Reduktion von 2-Nitro-phenylacetaldehyd mit Eisenpulver und $NaHSO_3$-Lösung (WEERMAN, *A.* **401**, 12; *R.* **29**, 19). Neben anderen Produkten beim Überleiten von Anilin-Dampf mit Acetylen über Aluminiumoxyd bei 360—420° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **47**, 713; *C.* **1916** I, 921). Beim Kochen von N-[2-Formyl-phenyl]-glycin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GLUUD, *B.* **48**, 422; D. R. P. 287282; *C.* **1915** II, 933; *Frdl.* **12**, 249). Beim Erhitzen von Triindol (S. 123) auf 240° sowie bei der Destillation von Benzoyl-triindol (S. 123) unter vermindertem Druck (KELLER, *B.* **46**, 730). Beim Behandeln von 2-Phthalimido-zimtsäureamid (Syst. No. 3214) in Methanol mit Natriumhypochlorit-Lösung, Umsetzen des Reaktionsprodukts mit heißer Salzsäure und Destillieren des Niederschlags mit 15%-iger Kalilauge (GABRIEL, *B.* **49**, 1609). Beim Behandeln von 2-Amino-indol (Syst. No. 3183) mit Natrium in heißem Alkohol (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2550). Aus Indol-α-carbonsäure beim Erhitzen auf ca. 230° (E. FISCHER, *A.* **236**, 144; Höchster Farbw., D. R. P. 38784; *Frdl.* **1**, 154), beim Destillieren unter vermindertem Druck (Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 238138; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 333) oder beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (F.). Aus Indol-β-carbonsäure bei raschem Erhitzen (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* **21**, 1934; *G.* **18**, 394) oder beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 230—250°

(Weissgerber, *B.* **43**, 3527). Beim Erwärmen von Tryptophan mit Wasser oder besser mit verd. Alkalien unter Zusatz von Kupfersulfat (Herzfeld, *Bio. Z.* **56**, 88). — *Darst.* Man erhitzt die Indoxylschmelze, die man z. B. aus Phenylglycin-o-carbonsäure und Alkalilauge durch Eindampfen und weiteres Erhitzen unter vermindertem Druck bis auf 250° erhält (BASF, D. R. P. 152548; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 267), mit 5 Tln. Wasser unter Druck auf 240°, bis sich die Reaktionsmasse in Wasser nicht mehr löst und destilliert das entstandene harzige Produkt unter vermindertem Druck (BASF, D. R. P. 260327; *C.* **1913** II, 104; *Frdl.* **11**, 271, 278). Zur Gewinnung von Indol aus Steinkohlenteer-Schweröl vgl. Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 223304; *C.* **1910** II, 349; *Frdl.* **10**, 332; Weissgerber, *B.* **43**, 3524.

Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten.

Krystalle (aus Äther), Blätter (aus Petroläther). F: 53° (Gluud, *B.* **48**, 423). Magnetische Susceptibilität: Pascal, *A. ch.* [8] **19**, 32. — Kryoskopisches Verhalten in Phosphoroxychlorid: Oddo, Mannessier, *Z. anorg. Ch.* **73**, 266; *G.* **41** II, 220. Lösungswärme in Benzol: Tschelinzew, Tronow, Ж. **46**, 1879; *C.* **1915** II, 470.

Bei der Destillation von Indol entstehen geringe Mengen Triindol (S. 123) (Keller, *B.* **46**, 726). Beim Belichten von Indol in alkoh. Lösung in Gegenwart von Luft bildet sich Di-[indolyl-(3)]-äther (Oddo, *G.* **46** I, 325; vgl. Baudisch, Hoschek, *B.* **49**, 2580); Oxydation in wäßr. Suspension durch Sauerstoff bei Bestrahlung mit Sonnenlicht: B., H., *B.* **49**, 2583. Indol gibt in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von Platinmohr mit 4 Mol Wasserstoff Oktahydroindol (S. 35), mit 1 Mol Wasserstoff auch 2.3-Dihydro-indol (Willstätter, Jaquet, *B.* **51**, 778). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 180—190° eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$ (S. 123) (Madelung, Tencer, *B.* **48**, 955). Beim Erhitzen von Indol mit Natriumamid auf 150° bis 160° oder mit Natrium auf ca. 170—180° erhält man Indol-natrium, beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 125—130° Indol-kalium (Weissgerber, *B.* **43**, 3521). Indol polymerisiert sich beim Kochen mit wäßr. Phosphorsäure zu Triindol (Keller, *B.* **46**, 730), dessen Hydrochlorid auch bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf Indol in der Kälte entsteht (Scholtz, *B.* **46**, 1088). Erhitzt man Indol in Benzol-Lösung mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat unter Durchleiten von Chlorwasserstoff, so bildet sich Benzoyltriindol (S. 123) (K., *B.* **46**, 731). Das Hydrochlorid des Diindols (Syst. No. 3488) erhält man beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Indol in Benzol (K., *B.* **46**, 732) oder in Äther sowie bei Einw. von verdünnter, schneller bei Einw. von konz. Salzsäure auf Indol (Oddo, *G.* **43** I, 388). Das Hydrobromid des Diindols bildet sich beim Behandeln von Indol mit wäßrig-alkoholischer Bromwasserstoffsäure (Sch., *B.* **46**, 1088). Kondensation von Indol mit Formaldehyd und Polyoxymethylen: Homer, *Biochem. J.* **7**, 112. Indol kondensiert sich mit Aceton in siedendem Eisessig zu $\beta.\beta$-Di-[indolyl-(3)]-propan (Syst. No. 3489), in wäßrig-alkoholischer Salzsäure zu der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3490) (Sch., *B.* **46**, 1087). Beim Erwärmen von 2 Mol Indol mit 1 Mol Orthoameisensäureäthylester in alkoh. Lösung und Zufügen von konz. Überchlorsäure zum Reaktionsprodukt erhält man das Perchlorat des [Indolyl-(3)]-[indoleninyliden-(3)]-methans (Syst. No. 3490) (König, *J. pr.* [2] **84**, 217). Beim Erhitzen von Indol mit Natrium im Kohlendioxyd-Strom auf 230—250°, schließlich auf 300° (Zatti, Ferratini, *B.* **23**, 2296; *G.* **20**, 707) oder bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit Natrium und Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß auf 190—200° (Weissgerber, *B.* **43**, 3526) entsteht das Natriumsalz der Indol-β-carbonsäure; daneben bildet sich wenig Indol-α-carbonsäure (Z., F.). Indol liefert mit Äthylmagnesiumjodid in Äther Indolylmagnesiumjodid (S. 123) (Oddo, *G.* **41** I, 228). Gibt mit Xanthydrol in Eisessig Dixanthylindol (S. 123) (Fosse, *C. r.* **158**, 1435; *A. ch.* [9] **6**, 66).

Physiologisches Verhalten und Analytisches.

Zur Überführung von Indol in Indoxylschwefelsäure im menschlichen Organismus nach peroraler Eingabe vgl. Tollens, *H.* **67**, 142; Kauffmann, *H.* **71**, 168.

Zur Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium vgl. Eppinger, *Bio. Z.* **28**, 188; Herzfeld, *Bio. Z.* **56**, 93. Indol gibt mit Nitromethan eine rote Färbung (Baudisch, *H.* **94**, 132). Gibt mit Polyoxymethylen oder trimolekularem Formaldoxim in konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (Lewin, *B.* **46**, 1798). Über die Farbreaktionen mit Formaldehyd, Glyoxal oder Glyoxylsäure in konz. Schwefelsäure vgl. a. Homer, *Biochem. J.* **7**, 117. Zur Reaktion mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd, Salzsäure und Natriumnitrit vgl. Salkowski, *Bio. Z.* **97**, 124. Indol gibt in alkoh. Lösung mit Mercuronitrat-Lösung einen graugrünen, mit Mercurinitrat einen grauen, mit Mercurichlorid einen weißen Niederschlag (Oddo, *G.* **41** I, 234). — Anwendung der Reaktion mit dem Natriumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) zur colorimetrischen Bestimmung von Indol in Fäces: Bergeim, *J. biol. Chem.* **32**, 17.

Metallderivate des Indols.

Indol-natrium. *B.* Beim Erhitzen von Indol mit Natrium für sich auf 170—180° oder in Methylnaphthalin auf 190—200° oder mit Natriumamid auf 150—160° (WEISSGERBER, *B.* 43, 3521). Braunrote, amorphe Masse. F: ca. 140°. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. Liefert beim Behandeln mit Wasser Indol zurück. — Indol-kalium. *B.* Beim Erhitzen von Indol mit Kaliumhydroxyd auf 125—130° (W., *B.* 43, 3522). Helle Masse. Unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Wird durch Wasser gespalten.

Indolmagnesiumhydroxyd, Indolylmagnesiumhydroxyd $C_8H_7ONMg = C_8H_6N \cdot Mg \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Indol bei Einw. von Äthylmagnesiumjodid in Äther (ODDO, *G.* 41 I, 228) oder von Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. 46, 1880; *C.* 1915 II, 470). — Beim Behandeln des Bromids mit Schwefel oder Chlorschwefel SCl_2 in Äther entsteht Di-[indolyl-(3)]-sulfid(?) (S. 214), beim Behandeln mit Schwefeldioxyd erhält man Di-[indolyl-(3)]-sulfoxyd(?) (S. 214) (MADELUNG, TENCER, *B.* 48, 951; vgl. ODDO, MINGOIA, *G.* 56 [1926], 782). Das Jodid gibt mit Methyljodid in Gegenwart von geglühtem Kaliumchlorid bei 15-stdg. Kochen 3-Methyl-indol, bei 12-stdg. Kochen N-Methyl-indol und wenig 1.3-Dimethyl-indol; in beiden Fällen entstehen daneben geringe Mengen einer gelblichen Verbindung vom Schmelzpunkt 197—200° (O., *G.* 41 I, 229). Beim Behandeln des Jodids mit Ameisensäureisoamylester in Äther erhält man N-Formyl-indol und geringe Mengen Indol-aldehyd-(3) (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 195; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 272). Das Jodid gibt in äther. Lösung mit Acetylchlorid 3-Acetyl-indol und wenig 1.3-Diacetyl-indol, mit Chlorameisensäureäthylester Indol-carbonsäure-(2)-äthylester, mit Kohlendioxyd Indol-N-carbonsäure (O., SESSA, *G.* 41 I, 234). — Jodid. Grünliches Öl. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Äther (O.). Wird durch Wasser unter Rückbildung von Indol zersetzt (O.). Wärmetönung bei der Zersetzung mit Wasser: TSCH., TR. — Verbindung des Jodids mit Pyridin $C_8H_6NIMg + 2C_5H_5N$. Weißer Niederschlag. Verändert sich schnell an der Luft; gibt bei Zersetzung mit Wasser Pyridin, Indol, Magnesiumjodid und Magnesiumhydroxyd (O., *G.* 41 I, 228).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Indol.

Triindol $C_{24}H_{21}N_3$. Zur Konstitution vgl. die im *Hptw. S. 306 Anm. 1* angeführte Literatur. — *B.* Entsteht in geringer Menge aus Indol bei der Destillation, in besserer Ausbeute beim Kochen mit wäßr. Phosphorsäure (KELLER, *B.* 46, 726, 730). Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Indol mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Kälte (SCHOLTZ, *B.* 46, 1088). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167° (K.). Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Benzin (K.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 240° quantitativ in Indol (K.). Besitzt drei mit Alkylmagnesiumjodid reagierende NH-Gruppen (SCHMITZ-DUMONT, HAMANN, *B.* 66 [1933], 72; vgl. TSCHELINZEW, TRONOW, WOSKRESSENSKI, Ж. 47, 1241; *C.* 1916 I, 1246). Liefert bei Einw. von Acetanhydrid Acetyl-triindol (s. u.), beim Kochen mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat in Benzol Benzoyl-triindol (s. u.) (K.). — $C_{24}H_{21}N_3 + HCl$. Prismen. F: 183° (SCHOLTZ). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Acetyl-triindol $C_{26}H_{23}ON_3 = C_{24}H_{20}N_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Acetanhydrid auf Triindol (KELLER, *B.* 46, 730), zweckmäßig in Chloroform-Lösung bei 0° (SCHMITZ-DUMONT, TER HORST, *B.* 68 [1935], 242). — Blättchen (aus Alkohol). F: 202° (K.). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Benzin (K.). — Wird bei längerem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge zu Triindol verseift (SCH.-D., HAMANN, *J. pr.* [2] 139 [1934], 170, 178).

Benzoyl-triindol $C_{31}H_{25}ON_3 = C_{24}H_{20}N_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Indol mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat in Benzol unter Durchleiten eines schwachen Chlorwasserstoff-Stroms (KELLER, *B.* 46, 731). Beim Kochen von Triindol mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat in Benzol (K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207°. Leicht löslich in Essigester, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Benzin. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck Indol und Benzoyl-diindol (Syst. No. 3488).

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (MADELUNG, TENCER, *B.* 48, 955). — *B.* Beim Erhitzen von Indol mit Schwefel auf 180—190° (M., T.). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 319° (Zers.), bei schnellem Erhitzen bei 326°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol und Pyridin, schwerer in Äther, Benzol und Xylol. — Liefert bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure Isatin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün übergeht.

Dixanthylindol $C_{34}H_{23}O_2N = C_8H_5N(C_{13}H_9O)_2$. *B.* Beim Umsetzen von Indol mit Xanthydrol in Eisessig (FOSSE, *C. r.* 158, 1435; *A. ch.* [9] 6, 66). — F: 205—214° (Zers.).

Funktionelle Derivate des Indols.

N-Methyl-indol $C_9H_9N = C_6H_4<{CH \atop N(CH_3)}>CH$ *(S. 308)*. *B.* Beim Kochen von Indolnatrium mit Methyljodid in Benzol, neben geringen Mengen 2-Methyl-indol und Skatol (WEISSGERBER, *B.* **43**, 3522). Neben wenig 1.3-Dimethyl-indol bei 12-stdg. Kochen von Indolylmagnesiumjodid mit Methyljodid und geglühtem Kaliumchlorid (ODDO, *G.* **41** I, 231). — Kp: 242—245° (O.); Kp_{19}: ca. 125—129° (W.). — Gibt mit Quecksilberacetat in Methanol das Acetat des 1-Methyl-3-oxymercuri-indols (Syst. No. 3457) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; *C.* **1911** II, 404; *Frdl.* **10**, 1287).

N-Formyl-indol $C_9H_7ON = C_6H_4<{CH \atop N(CHO)}>CH$. *B.* Neben geringen Mengen Indolaldehyd-(3) beim Erwärmen von Indolylmagnesiumjodid mit Ameisensäureisoamylester in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 195; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 272). — Öl, das bei tiefer Temperatur erstarrt. Kp_{765}: 260—264°; Kp_{23-24}: 148—156° (A., P.). — Die Lösung in heißer konzentrierter Schwefelsäure wird beim Zufügen von Wasser purpurrot (A., P.).

N-Benzoyl-indol $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4<{CH \atop N(CO \cdot C_6H_5)}>CH$. *B.* Beim Kochen von Indolnatrium mit Benzoylchlorid in Benzol (WEISSGERBER, *B.* **43**, 3523). — Tafeln (aus Alkohol). F: 67—68°; Kp_{16}: 213°; leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Petroläther (W., *B.* **43**, 3523). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton N-Benzoyl-anthranilsäure (W., *B.* **46**, 656). Liefert in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit Chlor 1-Benzoyl-3-chlor-indol (s. u.); reagiert analog mit Brom (W., *B.* **46**, 652, 655). Wird beim Kochen mit konz. Natronlauge in Indol und Benzoesäure gespalten (W., *B.* **43**, 3524).

Indol-N-carbonsäure $C_9H_7O_2N = C_6H_4<{CH \atop N(CO_2H)}>CH$. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine siedende ätherische Lösung von Indolylmagnesiumjodid (ODDO, SESSA, *G.* **41** I, 245). — Gelbliche Krystalle. F: 108° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. — Spaltet in siedendem Wasser Kohlendioxyd ab.

Substitutionsprodukte des Indols.

3-Chlor-indol $C_8H_6NCl = C_6H_4<{CCl \atop NH}>CH$ *(S. 309)*. *B.* Beim Kochen von 1-Benzoyl-3-chlor-indol mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (WEISSGERBER, *B.* **46**, 655). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 94—95°; zersetzt sich bei 96—97°.

1-Benzoyl-3-chlor-indol $C_{15}H_{10}ONCl = C_6H_4<{CCl \atop N(CO \cdot C_6H_5)}>CH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Benzoyl-indol in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (WEISSGERBER, *B.* **46**, 655). — Prismen (aus Alkohol). F: 97—99°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Petroläther.

3-Brom-indol $C_8H_6NBr = C_6H_4<{CBr \atop NH}>CH$. *B.* Beim Verseifen von 1-Benzoyl-3-brom-indol mit heißer Natriumäthylat-Lösung (WEISSGERBER, *B.* **46**, 653). — Fäkalartig riechende Blättchen (aus verd. Alkohol). Verpufft bei 67°. Ist in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther sehr leicht löslich. — Ist in feuchtem und unreinem Zustand unbeständig. Wird durch verd. Mineralsäuren sehr leicht in Oxindol übergeführt.

1-Benzoyl-3-brom-indol $C_{15}H_{10}ONBr = C_6H_4<{CBr \atop N(CO \cdot C_6H_5)}>CH$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Brom auf eine Lösung von N-Benzoyl-indol in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (WEISSGERBER, *B.* **46**, 652). — Tafeln (aus Alkohol). F: 97—98°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol und Petroläther.

3-Jod-indol $C_8H_6NI = C_6H_4<{CI \atop NH}>CH$ *(S. 310)*. *B.* Bei Einw. von Jod auf Indol in sehr verdünntem, wäßrig-alkoholischem Alkali (OSWALD, *H.* **73**, 128). — Schuppen (aus Alkohol + verd. Essigsäure). F: 72° (O.). — Geht beim Behandeln mit verd. Mineralsäure in Oxindol über (WEISSGERBER, *B.* **46**, 654).

3. ***Verbindung*** C_8H_7N ***von unbekannter Konstitution.*** *V.* Im Vakuumteer der Fettkohle von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHÈRE, *C. r.* **165**, 114; P., *A. ch.* [9] **10**, 289). — Kp: 225°. Ist mit Wasserdampf flüchtig (P.). Unlöslich in Wasser (P.). — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196°.

2. Stammkerne C_9H_9N.

1. ***3.4-Dihydro-isochinolin*** $C_9H_9N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH:N\end{matrix}$. *B.* Aus Formyl-β-phenäthylamin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in Benzol, Toluol oder Xylol, neben β-Phenäthylamino-malonsäure-bis-β-phenäthylamid (DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 302). Aus 3.4-Dihydro-isochinolin-carbonsäure-(1)-β-phenäthylamid (Syst. No. 3254) durch Erhitzen mit 15%iger Salzsäure auf 180°, neben anderen Produkten (D., D. R. P. 245095; *C.* **1912** I, 1267; *Frdl.* **10**, 1188; vgl. D., KR., H., B.). — Hydrochlorid. Gelbliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol (D.). — Pikrat $C_9H_9N+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 174—176° (D., KR., H., B.). Löslich in heißem Alkohol.

2. ***5-Methyl-pyrrocolin, 5-Methyl-indolizin*** („5-Methyl-pyrindol") C_9H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-1.3-diacetyl-indolizin (Syst. No. 3222) beim Kochen mit 25%iger Salzsäure (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 675; vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1070). — Nach Naphthalin riechende, farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 81°; Kp: 206—207°; flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol (SCH.). — Wird an der Luft im Licht allmählich dunkel (SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° das Jodmethylat des 1.2.5(oder 1.3.5 oder 2.3.5)-Trimethyl-pyrrocolins (SCH.) (S. 131). — Gibt mit Kaliumjodat in schwefelsaurer Lösung eine blaue, sich bald trübende Lösung (SCH.). Beim Erwärmen mit Isatin in Eisessig entsteht eine tiefviolette Färbung (SCH.).

CH_3 · N · CH · CH · CH

3. ***2-Methyl-indol, α-Methyl-indol,*** Methylketol $C_9H_9N = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C\cdot CH_3$ (*S. 311*). *B.* Aus Essigsäure-o-toluidid beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Wasserstoffatmosphäre auf 360—380° (MADELUNG, *B.* **45**, 1130) oder mit Bariumoxyd in Wasserstoffatmosphäre auf 360° (M., D. R. P. 262327; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 279). Zur Bildung aus Aceton-phenylhydrazon durch Erhitzen mit Zinkchlorid vgl. Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 238138; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 333. — F: 61° (HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* **43**, 1083). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: ODDO, *G.* **43** I, 391, 392. Kryoskopisches Verhalten in verd. Salzsäure: O., *G.* **43** I, 394. — 2-Methyl-indol liefert in wäßr. Suspension bei Einw. von Sauerstoff unter Belichtung Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-äther neben Anthranilsäure, N-Acetyl-anthranilsäure und einem roten Produkt, das sich bei 230° zersetzt und bei der Oxydation mit Permanganat in Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-äther übergeht (BAUDISCH, HOSCHEK, *B.* **49**, 2579; vgl. a. ODDO, *G.* **46** I, 323). Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-äther erhält man auch beim Behandeln von 2-Methyl-indol mit Wasserstoffperoxyd in Äther oder mit CAROscher Säure (PLANCHER, COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** I, 454). 2-Methyl-indol gibt mit Mercurichlorid einen weißen Niederschlag (O., *G.* **41** I, 234). Liefert beim Behandeln mit Quecksilberacetat in Methanol eine additionelle Verbindung aus 2 Mol 3-Hydroxymercuri-2-methyl-indol und 1 Mol Quecksilberacetat (Syst. No. 3457) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; *C.* **1911** II, 405; *Frdl.* **10**, 1288). Beim Erwärmen mit wäßr. Arsensäure-Lösung auf dem Wasserbad erhält man 2-Methyl-indol-arsonsäure-(3) (B. & Söhne, D. R. P. 240793; *C.* **1912** I, 60; *Frdl.* **10**, 1252). — 2-Methyl-indol liefert beim Erwärmen mit Knallquecksilber und konz. Salzsäure in Methanol auf dem Wasserbad das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des [2-Methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-methans (Syst. No. 3490) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **84**, 211). Beim Kochen mit Aceton und Eisessig entsteht β.β-Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-propan (Syst. No. 3489); erwärmt man mit Aceton in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure, so erhält man die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3490) (SCHOLTZ, *B.* **46**, 1085). Bei Einw. von Benzaldehyd auf 2-Methyl-indol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht 2-Methyl-3-[α-äthoxy-benzyl]-indol; die gleiche Reaktion findet mit vielen anderen aromatischen Aldehyden in Methanol oder Alkohol statt; mit 2-Nitro-benzaldehyd dagegen bildet sich bei Gegenwart von Natronlauge oder Piperidin sowohl in Methanol wie in Alkohol 2-Methyl-3-[2-nitro-α-oxy-benzyl]-indol, mit Zimtaldehyd in alkalischer, neutraler oder schwach saurer Lösung Styryl-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (SCH., *B.* **46**, 2141, 2143, 2145). Fügt man zu einer Lösung von Salicylaldehyd und 2-Methyl-indol in Alkohol Natronlauge und verdünnt mit Wasser, so erhält man [2-Oxy-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan; verwendet man Piperidin statt Natronlauge, so entsteht 2-Methyl-3-[α-piperidino-2-oxy-benzyl]-indol (Syst. No. 3425) (SCH., *B.* **46**, 2144). Einw. von Salicylaldehyd

$C<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\C(CH_3)_2\end{matrix}>C$ · $N=C\cdot CH_3$ · $CH_3\cdot C=N$

unter Belichtung: PATERNÒ, *G.* **44** I, 250. Bei der Kondensation von 2 Mol 2-Methyl-indol mit 1 Mol 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) entsteht Tris-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (ELLINGER, FLAMAND, *H.* **71**, 13; vgl. H. FISCHER, PISTOR, *B.* **56** [1923], 2315). 2-Methyl-indol liefert beim Kochen mit Acetylaceton in Eisessig δ-Oxo-β.β-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-pentan (SCH., *Ar.* **253**, 632). Beim Erhitzen mit Chinon in Alkohol erhält man 2-Methyl-3-chinonyl-indol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3610). Bei der Reaktion mit Ameisensäure bildet sich das ameisensaure Salz des [2-Methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-methans (SCH., *B.* **46**, 2145; vgl. a. E., FL., *H.* **71**, 11; K., *J. pr.* [2] **84**, 216; SCH., *B.* **46**, 2539). Mit Acetessigester liefert 2-Methyl-indol in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure β-[2-Methyl-indoleninyliden-(3)]-buttersäure-äthylester (SCH., *B.* **46**, 1087). — Verwendung von 2-Methyl-indol zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 243122; *C.* **1912** I, 622; *Frdl.* **10**, 892.

$C_9H_9N + HCl$. Öl. Löslich in Äther; wird durch Wasser leicht zersetzt (ODDO, *G.* **43** I, 390). — $C_9H_9N + HClO_4$. Prismen. Zersetzt sich oberhalb 170° (HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* **43**, 1082). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 151,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 796), 152° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **21** II, 163; *G.* **43** II, 92). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_9H_9N + C_6H_2O_6N_3Cl$ [nicht, wie früher (*Hptw. Bd. XX, S. 313*) angegeben, $C_9H_9N + 2C_6H_2O_6N_3Cl$]. Rote Nadeln. F: 115° (C., VE.). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_9H_9N + C_7H_5O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 110° (C., VE.). — Pikrat $C_9H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Bildungswärme: VANZETTI, *R. A. L.* [5] **22** I, 109. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-anilin $C_9H_9N + C_6H_4O_6N_4$. Ziegelrote Nadeln. F: 166° (C., VE.). Schwer löslich in Alkohol.

[2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumhydroxyd C_9H_9ONMg = $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(Mg\cdot OH)}\rangle C\cdot CH_3$ oder $C_6H_4\langle{}^{C(Mg\cdot OH)}_{NH}\rangle C\cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von 2-Methyl-indol mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (ODDO, *G.* **42** I, 371). — Das Bromid liefert beim Behandeln mit Schwefel in Äther Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-sulfid (MADELUNG, TENCER, *B.* **48**, 952; vgl. O., MINGOIA, *G.* **56** [1926], 785). Bei Einw. von Ferrichlorid auf das Bromid entsteht ein gelbes Produkt, das bei etwa 130° zu sintern beginnt und sich bei 230°, ohne zu schmelzen, zersetzt hat (O., *G.* **44** II, 277). Das Jodid liefert beim Behandeln mit Äthylnitrat in geringer Menge 3-Nitro-2-methyl-indol (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 199; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 284). Bei Einw. von Ameisensäure-isoamylester auf das Jodid erhält man 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) und als Hauptprodukt 1-Formyl-2-methyl-indol (A., *R. A. L.* [5] **24** II, 195; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 270). Beim Behandeln des Bromids sowie des Jodids mit Acetylchlorid in Äther bildet sich 2-Methyl-3-acetyl-indol (O., *G.* **43** II, 198; SALWAY, *Soc.* **103**, 355). Über die Umsetzungen der Halogenide mit Chloracetylchlorid vgl. SALWAY, *Soc.* **103**, 354. Mit Benzoylchlorid in Äther unter Kühlung liefert das Bromid 2-Methyl-3-benzoyl-indol neben geringen Mengen 1-Benzoyl-2-methyl-indol; in der Wärme entsteht 2-Methyl-3-benzoyl-indol als einziges Produkt (O., *G.* **43** II, 210). Das Bromid liefert beim Einleiten von Kohlendioxyd in die siedende Toluol-Lösung 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3); beim Einleiten von Kohlendioxyd in die siedende ätherische Lösung des Bromids erhält man als Hauptprodukt 2-Methyl-indol-carbonsäure-(1), die sich sofort in 2-Methyl-indol und Kohlendioxyd zersetzt (O., *G.* **42** I, 371). — Bromid. Öl. Ziemlich leicht löslich in Äther (O., *G.* **42** I, 371).

1-Benzyl-2-methyl-indol $C_{16}H_{15}N = C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(CH_2\cdot C_6H_5)}\rangle C\cdot CH_3$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) Aceton-phenylbenzylhydrazon beim Schmelzen mit Zinkchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 295495; *C.* **1917** I, 150; *Frdl.* **13**, 339). — Öl. Kp_{16}: 245° (H. F., D. R. P. 295495). — Überführung in Farbstoffe: H. F., D. R. P. 290065; *C.* **1916** I, 351; *Frdl.* **12**, 211; D. R. P. 295495.

1-Formyl-2-methyl-indol $C_{10}H_9ON = C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(CHO)}\rangle C\cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) bei Einw. von Ameisensäure-isoamylester auf [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumjodid (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 195; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 270). — Tafeln (aus Äther). F: 76,5°; flüchtig mit Wasserdampf (A., P.). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 2-Methyl-indol (A., P.). Beim Erhitzen im Rohr auf 200—210° in Gegenwart von Zinkchlorid entstehen geringe Mengen 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) (A., P.).

1-Benzoyl-2-methyl-indol $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(CO\cdot C_6H_5)}\rangle C\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Methyl-indol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, WAGNER, *B.* **20**, 817). In geringer Menge neben 2-Methyl-3-benzoyl-indol beim Behandeln von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesium-

bromid mit Benzoylchlorid in Äther unter Kühlung (ODDO, G. **43** II, 210). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81° (O.), 82° (F., W.). Ziemlich schwer löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser (F., W.).

5-Chlor-2-methyl-indol C_9H_8NCl, s. nebenstehende Formel (*S. 314*). Liefert beim Behandeln mit Indol-aldehyd-(3) in Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure [Indolyl-(3)]-bis-[5-chlor-2-methyl-indolyl-(3)]-methan (ELLINGER, FLAMAND, *H.* **78**, 370).

5.7-Dichlor-2-methyl-indol $C_9H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Aceton-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 190° (BÜLOW, *B.* **51**, 416). — Krystalle (aus Ligroin). F: 61°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. — Konz. Salzsäure färbt einen mit der Verbindung befeuchteten Fichtenspan violettrot.

3-Nitro-2-methyl-indol bezw. 3-Isonitro-2-methyl-indolenin $C_9H_8O_2N_2$ = $C_6H_4<\frac{C(NO_2)}{NH}>C\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<\frac{C(:NO_2H)}{N}\geqslant C\cdot CH_3$ (*S. 314*). *B.* Bei der Einw. von Äthylnitrat auf [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumjodid (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 199; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 284).

1-Oxy-4-nitro-2-methyl-indol $C_9H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitro-phenylaceton beim Erhitzen mit Ammoniumsulfid in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 179). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186—187°.

1-Methoxy-4-nitro-2-methyl-indol $C_{10}H_{10}O_3N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_3<\frac{CH}{N(O\cdot CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-4-nitro-2-methyl-indol beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 180). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 91° bis 92°.

4. ***3-Methyl-indol, β-Methyl-indol, Skatol*** C_9H_9N = $C_6H_4<\frac{C(CH_3)}{NH}>CH$ (*S. 315*). *V.* Im Holz einer Nectandra-Art (SACK, *C.* **1911** I, 1367). — *B.* Zur Bildung aus Propionaldehydphenylhydrazon vgl. ARBUSOW, TICHWINSKY, *B.* **43**, 2302; Ж. **45**, 72; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 238138; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 332. Skatol entsteht bei 15-stdg. Kochen von Indolylmagnesiumjodid mit überschüssigem Methyljodid in Gegenwart von geglühtem Kaliumchlorid (ODDO, *G.* **41** I, 229). Neben Indol beim Kochen von Rübenzucker-Melasse mit Strontiumhydroxyd oder Bariumhydroxyd (v. LIPPMANN, *B.* **49**, 106). — Löslichkeit in Salzsäure: ODDO, *G.* **43** I, 391. Kryoskopisches Verhalten in verd. Salzsäure: ODDO, *G.* **43** I, 394. — Einw. von Formaldehyd und Polyoxymethylen auf Skatol: HOMER, *Biochem. J.* **7**, 113. — Verhalten von Skatol im Organismus des Kaninchens nach subcutaner Injektion: BLUMENTHAL, JACOBY, *Bio. Z.* **29**, 483. Das aus Harn nach Verabreichung von Skatol isolierte Skatolrot ist ein Gemisch zweier Farbstoffe und nicht identisch mit Urorosein (HOMER, *J. biol. Chem.* **22**, 360). Einfluß von Skatol auf das Wachstum von Weizen: CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 420. — Zum Nachweis von Skatol im Harn vgl. SPIETHOFF, *C.* **1910** II, 45. Die alkoh. Lösung gibt mit Mercuronitrat einen gelben, mit Mercurinitrat einen hellgelben, mit Mercurichlorid einen weißen Niederschlag (ODDO, *G.* **41** I, 234). Über Farbreaktionen mit Formaldehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure usw. in konz. Schwefelsäure vgl. HOMER, *Biochem. J.* **7**, 117, 124. — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_9H_9N + C_6H_2O_6N_3Cl$ [nicht, wie früher (*Hptw. Bd. XX, S. 317*) angegeben, $C_9H_9N + 2C_6H_2O_6N_3Cl$]. Rote Nadeln. F: 120° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **21** II, 164; *G.* **43** II, 94).

[3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumhydroxyd C_9H_9ONMg = $C_6H_4<\frac{C(CH_3)}{N(Mg\cdot OH)}>CH$ oder $C_6H_4<\frac{C(CH_3)}{NH}>C\cdot Mg\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von Skatol mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (ODDO, *G.* **42** I, 365). — Das Bromid liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid in Äther in der Kälte als Hauptprodukt 1-Acetyl-3-methyl-indol; bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Bromid in der Wärme entsteht 3-Methyl-2-acetyl-indol (O., *G.* **43** II, 201). Beim Behandeln des Bromids mit Kohlendioxyd anfangs in der Kälte, dann auf dem Wasserbad erhält man 3-Methyl-indol-carbonsäure-(1); läßt man Kohlendioxyd auf das Bromid bei 315—320° einwirken, so bildet sich 3-Methyl-indol-carbonsäure-(2) (O., *G.* **42** I, 365, 370). Das Bromid liefert mit Chlorameisensäureäthylester in Äther 3-Methyl-indol-carbonsäure-(1)-äthylester (O., *G.* **42** I, 368). — Bromid. Öl. Löslich in Äther (O., *G.* **42** I, 365).

1.3-Dimethyl-indol $C_{10}H_{11}N = C_6H_4<\substack{C(CH_3)\\N(CH_3)}>CH$ (*S. 317*). *B.* In geringer Menge neben N-Methyl-indol bei etwa 12-stündigem Kochen von Indolylmagnesiumjodid mit Methyljodid in Gegenwart von geglühtem Kaliumchlorid (ODDO, *G.* **41** I, 231). — Kp: 225—232°.

1 Acetyl-3-methyl-indol $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4<\substack{C(CH_3)\\N(CO\cdot CH_3)}>CH$. *B.* Aus [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid beim Behandeln mit Acetylchlorid in Äther unter Kühlung (ODDO, *G.* **43** II, 201). — Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, löslich in Petroläther, schwer löslich in siedendem Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht.

1-Propionyl-3-methyl-indol $C_{12}H_{13}ON = C_6H_4<\substack{C(CH_3)\\N(CO\cdot C_2H_5)}>CH$. *B.* Aus [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid beim Behandeln mit Propionylchlorid in Äther unter Kühlung (ODDO, *G.* **43** II, 207). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 45°.

3-Methyl-indol-carbonsäure-(1) $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<\substack{C(CH_3)\\N(CO_2H)}>CH$. *B.* Durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine äther. Lösung von [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid zunächst in der Kälte, dann in der Wärme (ODDO, *G.* **42** I, 365). — Krystalle (aus Essigester). F: 129° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer löslich in Benzol, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Schwefelsäure in der Kälte eine gelbe, in der Wärme eine rote Färbung. Niederschläge mit Metallsalzen: O.

3-Methyl-indol-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4<\substack{C(CH_3)\\N(CO_2\cdot C_2H_5)}>CH$. *B.* Beim Behandeln von [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (ODDO, *G.* **42** I, 368). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{110}: 215°; Kp: 288,5° (geringe Zers.). Flüchtig mit Wasserdampf. — Bei Einw. von wäßrig-alkoholischen Alkalien sowie beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak entsteht Skatol.

5. ***5-Methyl-indol*** C_9H_9N, s. nebenstehende Formel.

1.5-Dimethyl-indol $C_{10}H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_3<\substack{CH\\N(CH_3)}>CH$ (*S. 317*). Kp_{753}: 262°; Kp_{17}: 138° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2986). D_4^{20}: 1,0242.

6. ***Verbindung*** C_9H_9N ***unbekannter Konstitution.*** *V.* Im Vakuumteer der Fettkohle von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHÈRE, *C. r.* **165**, 114; P., *A. ch.* [9] **10**, 289). — Kp: 247—250°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

3. Stammkerne $C_{10}H_{11}N$.

1. ***2-Methyl-1.2-dihydro-chinolin, 1.2-Dihydro-chinaldin*** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4<\substack{CH:CH\\NH\cdot CH\cdot CH_3}$.

1.2-Dimethyl-1.2-dihydro-chinolin, 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<\substack{CH=CH\\N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3}$ (*S. 318*). *B.* Zur Bildung aus N-Methyl-chinoliniumjodid durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid vgl. HELLER, *B.* **47**, 2900. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur dimeres 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin (s. u.) (H., *B.* **47**, 2901). — Die Lösung in Säuren ist entgegen den Angaben von FREUND, RICHARD (*B.* **42**, 1109) farblos (v. BRAUN, AUST, *B.* **47**, 3025 Anm. 1). — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Rötet sich beim Erhitzen und schmilzt gegen 130° (H., *B.* **47**, 2900). Beim Lösen in Aceton und Zufügen von Ligroin erhält man eine Verbindung $C_{17}H_{16}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 148° (S. 129) (H., *B.* **51**, 438).

Dimeres 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin $(C_{11}H_{13}N)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-1.2-dihydrochinaldin beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* **47**, 2901). Aus Chinaldin-jodmethylat beim Behandeln mit Natronlauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (H., *B.* **47**, 2896). — Krystalle (aus Alkohol, Eisessig oder Ligroin). F: 179—180°. Leicht

löslich in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Ligroin. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und ebullioskopisches Verhalten in Aceton: H., *B.* **47**, 2896.

Verbindung $C_{17}H_{16}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 148°. *B.* Aus dem Pikrat des 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldins durch Lösen in Aceton und Zufügen von Ligroin (HELLER, *B.* **51**, 438). — Rote Tafeln. F: 148°. Leicht löslich in heißem Alkohol, kaltem Aceton und Eisessig mit roter Farbe, schwer in Benzol, Essigester und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

Verbindung $C_{17}H_{16}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 129—131°. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus der Verbindung $C_{17}H_{16}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 148° beim Lösen in Soda-Lösung und Zufügen von Alkohol (HELLER, *B.* **51**, 438). — Hellbraune Körner. F: 129—131°. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $NaC_{17}H_{15}O_7N_4$. Gelbe Nadeln.

1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin-hydroxymethylat $C_{12}H_{17}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH \\ N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{16}N\cdot I$. *B.* Aus 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf ca. 100° (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 243). Gelbrote Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 212—213°.

1-Äthyl-2-methyl-1.2-dihydro-chinolin, 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldin $C_{12}H_{15}N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH \\ N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Chinolin-jodäthylat beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther (HELLER, *B.* **47**, 2901). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur dimeres 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldin (s. u.) (H., *B.* **47**, 2902). — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Körner (H., *B.* **47**, 2901). Beim Lösen in Aceton und Zufügen von Ligroin erhält man eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 128° (s. u.) (H., *B.* **51**, 439).

Dimeres 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldin $(C_{12}H_{15}N)_2$. *B.* Aus 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldin bei Einw. von Zinkstaub und Salzsäure anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* **47**, 2902). Aus Chinaldin-jodäthylat beim Behandeln mit Natronlauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (H., *B.* **47**, 2897). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187°.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 128°. *B.* Aus dem Pikrat des 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldins beim Lösen in Aceton und Zufügen von Ligroin (HELLER, *B.* **51**, 439). — Rote Krystalle (aus Aceton + Ligroin). F: 128°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 136°. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Auflösen der Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 128° in Soda-Lösung und Zufügen von Alkohol (HELLER, *B.* **51**, 439). — Hellbraune Körner. F: 136°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $NaC_{18}H_{17}O_7N_4$. Gelbe Nadeln.

1-Propyl-1.2-dihydro-chinaldin $C_{13}H_{17}N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH \\ N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$.

Dimeres 1-Propyl-1.2-dihydro-chinaldin $(C_{13}H_{17}N)_2$ s. bei Chinaldin-jodpropylat (S. 150).

2. ***8-Methyl-dihydrochinolin*** $C_{10}H_{11}N = CH_3\cdot C_9H_8N$.

Dimeres 8-Methyl-dihydrochinolin $(C_{10}H_{11}N)_2$ s. bei 8-Methyl-chinolin (S. 152).

3. ***1-Methyl-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{10}H_{11}N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH \\ CH(CH_3)\cdot NH\end{matrix}$.

1.2-Dimethyl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{11}H_{13}N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH \\ CH(CH_3)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$ *(S. 318).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: TINKLER, *Soc.* **101**, 1250.

4. ***1.2 (oder 1.3 oder 2.3)-Dimethyl-pyrrocolin, 1.2 (oder 1.3 oder 2.3)-Dimethyl-indolizin*** $C_{10}H_{11}N$, Formel I oder II oder III.

I. [Pyrrocolin-Ring mit N, =CH, C·CH₃, C(CH₃)] II. [Pyrrocolin-Ring mit N, C·CH₃, CH, C(CH₃)] III. [Pyrrocolin-Ring mit N, C·CH₃, C·CH₃, CH]

Hydroxymethylat $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_8H_5N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{14}N\cdot I$. *B.* Aus Pyrrocolin (S. 120) beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (SCHOLTZ,

B. **45**, 1722; vgl. SCH., *Ar.* **251**, 673). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 180°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit verd. Natronlauge eine rosa Färbung.

5. ***3-Äthyl-indol (?), β-Äthyl-indol (?)*** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)}{NH}>CH$ (?). Präparat von Pictet und Duparc *(S. 318)*. *B.* Beim Kochen von Indolylmagnesiumjodid mit Äthyljodid in Gegenwart von geglühtem Kaliumchlorid (ODDO, *G.* **41** I, 232). — Kp_{754}: 276—277°. — Pikrat. F: 144,5°.

6. ***2.3-Dimethyl-indol, α.β-Dimethyl-indol*** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)}{NH}>C\cdot CH_3$ *(S. 319)*. *B.* Aus Methyläthylketon-phenylhydrazon beim Erhitzen auf 180—230° in Gegenwart von Kupferchlorür (ARBUSOW, TICHWINSKY, *B.* **43**, 2301; Ж. **45**, 71). Beim Erhitzen von Indigotin mit Natriummethylat im Rohr auf 230° (H. FISCHER, HAHN, *H.* **84**, 260). — Liefert beim Behandeln mit 4-Nitro-1-diazo-benzol in Eisessig eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_4$ (s. u.) (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 81). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 175° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **21** II, 164; *G.* **43** II, 94). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{10}H_{11}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. Dunkelrote Nadeln. F: 140° (C., V.). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{10}H_{11}N + C_7H_5O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 118° (C., V.).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_4$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-indol beim Behandeln mit 4-Nitro-1-diazo-benzol in Eisessig (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 81). — Dunkelrote Krystalle. F: 204—205°.

7. ***2.4(?)-Dimethyl-indol*** $C_{10}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 320)*. Blättchen (aus Ligroin). F: 52° (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 379). Kp: 273°; Kp_{11}: 153°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.4(?)-Dimethyl-indolin.

[Formel: CH_3 (?) am Benzolring; CH, C·CH_3, NH]

8. ***2.5-Dimethyl-indol*** $C_{10}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 320)*. *B.* Aus 4-Acetamino-m-xylol beim Erhitzen mit Natriumäthylat unter Luftabschluß auf 250—300° (SALWAY, *Soc.* **103**, 1990) bezw. auf 360° (MADELUNG, D. R. P. 262327; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 279). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 114° (S.).

[Formel: CH_3· am Benzolring; CH, C·CH_3, NH]

9. ***3.5-Dimethyl-indol*** $C_{10}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(vgl. S. 322)*. *B.* Aus Propionaldehyd-p-tolylhydrazon beim Erhitzen mit Kupferchlorür auf 180° (ARBUSOW, TICHWINSKY, *B.* **43**, 2303; Ж. **45**, 73). — Nadeln (aus Petroläther). F: 74—74,5°. Kp_{25}: 170—173°.

[Formel: CH_3· am Benzolring; C·CH_3, CH, NH]

10. ***Verbindung*** $C_{10}H_{11}N$ ***unbekannter Konstitution.*** *V.* Im Vakuumteer der Fettkohle von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHÈRE, *C. r.* **165**, 114; P., *A. ch.* [9] **10**, 290). — Kp: 250—255°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

4. Stammkerne $C_{11}H_{13}N$.

1. ***2.4-Dimethyl-dihydrochinolin*** $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2C_9H_7N$.
Dimeres 2.4-Dimethyl-dihydrochinolin $(C_{11}H_{13}N)_2$ s. bei 2.4-Dimethyl-chinolin (S. 153).

2. ***2.6-Dimethyl-dihydrochinolin*** $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2C_9H_7N$.
Dimeres 2.6-Dimethyl-dihydrochinolin $(C_{11}H_{13}N)_2$ s. bei 2.6-Dimethyl-chinolin (S. 154).

3. ***2.8-Dimethyl-dihydrochinolin*** $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2C_9H_7N$.
Dimeres 2.8-Dimethyl-dihydrochinolin $(C_{11}H_{13}N)_2$ s. bei 2.8-Dimethyl-chinolin (S. 154).

4. ***1-Äthyl-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=\!=\!=CH}{CH(C_2H_5)\cdot NH}$.

1.2-Diäthyl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=\!=\!=CH}{CH(C_2H_5)\cdot N\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus Isochinolin-jodäthylat beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 333). — Öl. Kp_{15}: 145—150°. — Färbt sich an der Luft erst gelb, dann rotbraun.

2 - Allyl - 1.2 - diäthyl - 1.2 - dihydro - isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{23}ON$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=\!=\!=CH}{CH(C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH}$. — Jodid. Zersetzt sich bei 174—175° (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 334).

2 - Benzyl - 1.2 - diäthyl - 1.2 - dihydro - isochinoliniumhydroxyd $C_{20}H_{25}ON$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=\!=\!=CH}{CH(C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH}$. — Jodid $C_{20}H_{24}N\cdot I$. *B.* Aus 1.2-Diäthyl-1.2-dihydro-isochinolin bei Einw. von Benzyljodid (WEDEKIND, BANDAU, *A.* **401**, 333). Zersetzt sich bei etwa 213°.

5. ***1.2.5 (oder 1.3.5 oder 2.3.5)-Trimethyl-pyrrocolin, 1.2.5 (oder 1.3.5 oder 2.3.5) - Trimethyl - indolizin*** („Trimethylpyrindol") $C_{11}H_{13}N$, Formel I oder II oder III.

I. [Strukturformel: CH_3-Pyridinring mit N, C=C$\cdot CH_3$, CH, CH_3] II. [Strukturformel: CH_3-Pyridinring mit N, C$\cdot CH_3$, CH, CH_3] III. [Strukturformel: CH_3-Pyridinring mit N, CH=C$\cdot CH_3$, C$\cdot CH_3$]

Hydroxymethylat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C_8H_4N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{16}N\cdot I$. *B.* Aus 5-Methyl-pyrrocolin (S. 125) beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 673, 677). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6. ***2 - Methyl - 3 - äthyl - indol, α - Methyl - β - äthyl - indol*** $C_{11}H_{13}N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)}{NH}>C\cdot CH_3$ *(S. 323)*. *B.* Aus Methylpropylketon-phenylhydrazon beim Erhitzen in Gegenwart von Kupferchlorür auf 185—210° (ARBUSOW, FRÜHAUF, Ж. **45**, 695; *C.* **1913** II, 1474; A., ROTÄRMEL, *C.* **1933** I, 2935). — Kp_9: 155—156°. D_0^0: 1,0415 (A., F.). — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 148—149° (A., F.).

7. ***1.8-Äthylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1.7-Trimethylen-indolin, Lilolidin*** $C_{11}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 327)*. *B.* Beim Kochen von Indolin mit Trimethylenchlorobromid (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1219). — Kp_{15}: 156°. — Gibt bei der Kondensation mit Formaldehyd ein Öl, das bei Einw. von Bleidioxyd blauviolett wird. Beim Behandeln mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid und Zufügen von Chloranil zum Reaktionsprodukt erhält man eine grüne Färbung. — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

[Strukturformel: Benzolring mit N, CH_2, CH_2, CH_2, H_2C, CH_2]

Hydroxymethylat $C_{12}H_{17}ON = C_{11}H_{13}N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Lilolidin bei Einw. von Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1219). — Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in Wasser Lilolidin. — Jodid $C_{12}H_{16}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol).

8. ***Verbindung*** $C_{11}H_{13}N$ ***unbekannter Konstitution.*** *V.* Im Vakuumteer der Fettkohle von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHÈRE, *C. r.* **165**, 114; P., *A. ch.* [9] **10**, 290). — Kp: 260—265°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

5. Stammkerne $C_{12}H_{15}N$.

1. ***2-Propyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5}$.

1-Methyl-2-propyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=\!=\!=CH}{N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus Chinolin-jodmethylat beim Behandeln mit Propylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 239; MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* **56** [1923], 1355) oder Propylmagnesiumjodid in Äther (v. BRAUN, AUST, *B.* **47**, 3025). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{21}:

168—170° (v. Br., Au.); Kp_{13}: 152° (M., Sch.). Löst sich in verd. Säuren ohne Färbung (v. Br., Au.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (Fr., K.; v. Br., Au.). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck bilden sich Methan und 2-Propyl-chinolin (M., Sch.). Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (v. Br., Au.), besser beim Kochen mit Natrium in Alkohol (M., Sch.) erhält man 1-Methyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Einw. von Brom in Chloroform: Fr., K. Reaktion mit Methyljodid: M., Sch. Einw. von Bromcyan: v. Br., Au. — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Krystalle. F: 72° (M., Sch.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin (M., Sch.). Beim Kochen mit Alkohol entstehen 1-Methyl-2-propyl-chinoliniumpikrat und eine Verbindung $C_{19}H_{20}O_7N_4$ (s. u.) (M., Sch.; vgl. a. M., Stotz, Bauer, *B.* **58** [1925], 2321).

Verbindung $C_{19}H_{20}O_7N_4$. *B.* Neben anderen Produkten aus dem Pikrat des 1-Methyl-2-propyl-1.2-dihydro-chinolins beim Kochen mit Alkohol (Meisenheimer, Schütze, *B.* **56** [1923], 1359; vgl. M., Stotz, Bauer, *B.* **58** [1925], 2321). — Rotbraune Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 122°; löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther (M., Sch.). — Wird durch heiße Natronlauge zersetzt; beim Behandeln mit kalter Natronlauge und Äther erhält man in geringer Menge 1-Methyl-2-propyl-chinoliniumpikrat (M., Sch.).

2. ***2-Isopropyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<{CH:CH \atop NH\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2}$.

1-Methyl-2-isopropyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4<{CH=CH \atop N(CH_3)\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Aus Chinolin-jodmethylat und Isopropylmagnesiumbromid in Äther (Freund, Kessler, *J. pr.* [2] **98**, 251). — Gelbes, leicht zersetzliches Öl. Kp: 268—274° [1]). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 184° [1]).

3. ***1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol***, Carbazolin $C_{12}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (S. 332). *B.* Zur Bildung aus Carbazol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor vgl. Schmidt, Sigwart, *B.* **45**, 1784. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 80—90° 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-jodmethylat (Schm., S., *B.* **45**, 1784). Bei der Kondensation mit Chinon in Alkohol entsteht 2.5-Bis-[1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazolyl-(9)]-benzochinon-(1.4) (S. 133) (Schm., S., *B.* **46**, 1494).

[Formel: H_2C—CH_2—CH—C_6H_4; H_2C—CH_2—CH—NH]

9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol $C_{13}H_{17}N = C_{12}H_{14}N\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-jodmethylat beim Erhitzen (Schmidt, Sigwart, *B.* **45**, 1785) oder beim Behandeln mit Silberoxyd und Destillieren des Reaktionsprodukts (v. Braun, Heider, Neumann, *B.* **49**, 2621). — Flüssigkeit. Kp_{748}: 294—295°; D_4^{19}: 1,035; n_D^{19}: 1,6248 (Schm., S.). — Physiologische Wirkung: Schm., S. — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 143—144° (Zers.) (Schm., S.). — Pikrolonat $C_{13}H_{17}N + C_{10}H_8O_5N_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 174—175° (Schm., S.).

9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-hydroxymethylat $C_{14}H_{21}ON = C_{12}H_{14}N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 80—90° (Schmidt, Sigwart, *B.* **45**, 1784) oder beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid und Natronlauge auf dem Wasserbad (v. Braun, Heider, Neumann, *B.* **49**, 2621). — Das Jodid liefert beim Erhitzen (Schm., S.) oder beim Behandeln mit Silberoxyd und Destillieren des Reaktionsprodukts (v. Br., H., N.) 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol. Beim Behandeln des Chlorids mit Natriumamalgam entsteht als Hauptprodukt 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol; daneben bilden sich 2-Dimethylamino-1-phenyl-cyclohexan und 2-Dimethylamino-1-cyclohexyl-benzol (v. Br., H., N.). — Jodid $C_{14}H_{20}N\cdot I$. Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 194—195° (Zers.) (Schm., S.), 187° (v. Br., H., N.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Äther und kaltem Wasser (Schm., S.).

Verbindung $C_{29}H_{34}ON_2 = C_{12}H_{14}N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NC_{12}H_{14}$. — Bromid $C_{29}H_{33}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol beim Behandeln mit Bromcyan und Pyridin (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 380). Dunkelrote Krystalle (aus verd. Methanol). F: 175°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 359. Färbt tannierte Baumwolle blaurot.

[1]) Wahrscheinlich findet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Zersetzung statt, so daß Kochpunkt sowie Schmelzpunkt des Pikrats unkorrekt sind (vgl. Meisenheimer, Schütze, *B.* **56** [1923], 1353; M., Stotz, Bauer, *B.* **58** [1925], 2320).

2.5-Bis-[1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazolyl-(9)]-benzochinon-(1.4) $C_{30}H_{30}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol bei Einw. von Chinon in Alkohol (SCHMIDT, SIGWART, *B.* **46**, 1494). — Braune Krystalle. F: 199° bis 200°. Zersetzt sich bei ca. 250°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol, leichter löslich in Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe.

4. ***1.8-Trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Julolidin*** $C_{12}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 332)*. *B.* Zur Bildung aus Tetrahydrochinolin durch Kochen mit Trimethylenchlorobromid vgl. v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1224. Man erhält das Hydrobromid bezw. Hydrojodid aus N-[γ-Brom-propyl]-tetrahydrochinolin bezw. N-[γ-Jod-propyl]-tetrahydrochinolin beim Erhitzen auf dem Wasserbad (JONES, DUNLOP, *Soc.* **101**, 1753). — Kp_{17}: 155—156° (v. BR., H., W.). — Liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd Bis-[1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(6)]-methan, das als Bis-jodmethylat isoliert wird (Syst. No. 3489) (v. BR., H., W.). — Hydrobromid. F: 227° (J., D.). — Hydrojodid. F: 223° (J., D.). — Pikrat. F: 171° (v. BR., H., W.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{13}H_{19}ON = C_{12}H_{15}N(CH_3)\cdot OH$ *(S. 332)*. Die aus dem Jodid mit Silberoxyd freigemachte Base zerfällt bei der Destillation in Julolidin und Methanol (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1225). Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam Julolidin und die Verbindung $\left\langle\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\right\rangle N\cdot CH_3$ (S. 116).

5. ***2-Methyl-1.7-trimethylen-indolin, α_1-Methyl-lilolidin*** [1]) $C_{12}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Methylindolin mit Trimethylenchlorobromid (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1221). — Kp_{15}: 165—167°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Wird beim Aufbewahren dunkel. Gibt mit Ferrichlorid und anderen Oxydationsmitteln eine rote Färbung. — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

Hydroxymethylat $C_{13}H_{19}ON = CH_3\cdot C_{11}H_{12}N(CH_3)\cdot OH$. Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam 1.2-Dimethyl-7-propyl-indolin (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1221). — Jodid $C_{13}H_{18}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 202°.

6. ***Verbindung** $C_{12}H_{15}N$ **unbekannter Konstitution.*** *V.* Im Vakuumteer der Fettkohle von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHÈRE, *C. r.* **165**, 114; P., *A. ch.* [9] **10**, 290). — Kp: 270—280°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166°.

6. Stammkerne $C_{13}H_{17}N$.

1. ***3.3-Dimethyl-2-phenyl-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin*** $C_{13}H_{17}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C{-}N{=}C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (HALLER, RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **8**, 12). — Kp_{17}: 150° bis 151°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Löslich in verd. Salzsäure. — Wird an der Luft gelb. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure das Hydrochlorid des ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-amino-propyl]-acetophenons. — $C_{13}H_{17}N + HCl$. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther.

2. ***2-Isobutyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{13}H_{17}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH:CH \\ NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}\right.$.

1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{14}H_{19}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH{=}CH \\ N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}\right.$. *B.* Aus Chinolin-jodmethylat beim Erwärmen mit Isobutylmagnesiumjodid oder Isobutylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 248; MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* **58** [1925], 2322). — Rotgelbes Öl von unangenehmem Geruch. Kp_{12}: 143—144° (M., ST., B.). Die Lösung in Säuren ist farblos

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. *Hptw. Bd. XX, S. 327.*

(M., St., B.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (Fr., K.; M., St., B.). Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Methan und 2-Isobutyl-chinolin (M., St., B.). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht 1-Methyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (M., St., B.). — Pikrat $C_{14}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle. F: 92—94° (M., St., B.). Wird am Licht dunkel. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwerer in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin. Liefert beim Umlösen ein in Nadeln krystallisierendes dunkelrotes Produkt.

3. *3-Äthyl-2-propyl-indol, β-Äthyl-α-propyl-indol* $C_{13}H_{17}N$ = $C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)}{NH}>C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dipropylketon-phenylhydrazon beim Erhitzen auf 175—260° in Gegenwart von Kupferchlorür (Arbusow, Wagner, Ж. **45**, 697; *C.* **1913** II, 1474). — Tafeln. F: 45,5°. Zersetzt sich beim Aufbewahren sowie beim Umlösen aus Ligroin. — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 117,5°.

7. **3-Methyl-3-äthyl-2-phenyl-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin** $C_{14}H_{19}N$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot C_2H_5$ / $H_2C—N{=}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-äthyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (Haller, Ramart-Lucas, *A. ch.* [9] **8**, 18). — Kp_{15}: 160—161°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol; löslich in Salzsäure. — $C_{14}H_{19}N + HCl$. Krystallinisch.

G. Stammkerne $C_nH_{2n-11}N$.

1. Stammkerne C_9H_7N.

1. *2.3-Benzo-pyridin, Chinolin* C_9H_7N, s. nebenstehende Formel (*S. 339*).

Bildung und Darstellung.

Neben anderen Produkten beim Leiten eines Gemisches von Acetylen, Ammoniak und Wasserstoff durch Röhren aus „Marquardtscher Masse" bei ca. 650° (R. Meyer, Wesche, *B.* **50**, 434). Beim Behandeln der Acetaldehyd-Verbindung des o-Nitro-phenylmilchsäurealdehyds (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 548) mit Zinkstaub und Essigsäure (Heller, *B.* **43**, 1916). Beim Erhitzen von 50 g Anilin-chlorostannat ($2C_6H_7N + 2HCl + SnCl_4$) mit 50 g Glycerin und 50 g konz. Schwefelsäure; Ausbeute 80% der Theorie (Druce, *Chem. N.* **117**, 347).

Physikalische Eigenschaften.

Kp_{760}: 238,0° (korr.) (Timmermans, *C.* **1911** II, 1015). D_4^{25}: 1,0899 (Thole, *Ph. Ch.* **74**, 685); $D_4^{0,0}$: 1,1026; $D_4^{20,1}$: 1,0841; D_4^{40}: 1,0673; $D_4^{59,4}$: 1,0509 (Schwers, *J. Chim. phys.* **9**, 54); $D_4^{9,8}$: 1,1004; $D_4^{20,1}$: 1,0925; D_4^{125}: 1,0085; D_4^{175}: 0,9673 (Bramley, *Soc.* **109**, 36; vgl. a. Br., *Soc.* **109**, 449); Dichte D_4^t zwischen —21° (1,124) und +230° (0,924): Jaeger, *Z. anorg. Ch.* **101**, 158; zwischen 99° (1,0309) und 125° (1,0085): Baskow, Ж. **50**, 614; *C.* **1923** III, 1026. Viscosität bei 25°: 0,03372 g/cm sec (Th.), 0,0338 g/cm sec (Ssachanow, Prscheborowski, Ж. **47**, 854; *C.* **1916** I, 1006); bei 99°: 0,00752 g/cm sec und bei 104°: 0,00706 g/cm sec (Ba.); Viscosität zwischen 9,8° (0,04805 g/cm sec) und 175° (0,00547 g/cm sec): Br., *Soc.* **109**, 36; vgl. a. Br., *Soc.* **109**, 451. Oberflächenspannung zwischen —21° (49,1 dyn/cm) und +230° (23,0 dyn/cm): J.; vgl. a. Morgan, McAfee, *Am. Soc.* **33**, 1276. Spezifische Wärme zwischen 0° und 20°: 0,352 cal/g (Br., *Soc.* **109**, 511). n_D^{11}: 1,6305; n_D^{20}: 1,6218 (Schwers, *J. Chim. phys.* **8**, 694); $n_\alpha^{16,5}$: 1,6152; $n_D^{16,5}$: 1,6235; $n_\beta^{16,5}$: 1,6458 (Cotton, Mouton, *A. ch.* [8] **28**, 218). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der Flüssigkeit und der Lösung in Alkohol: Purvis, *Soc.* **97**, 1038; der Lösung in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: Dobbie, Lauder, *Soc.* **99**, 1258; Ley, v. Engelhardt, *Ph. Ch.* **74**, 59; ultraviolettes Absorptionsspektrum von Chinolin, salzsaurem Chinolin und jodwasserstoffsaurem Chinolin in Chloroform: Hantzsch, *B.* **44**, 1824. Fluorescenzspektrum der Lösung in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: L., v. E.; vgl. a. Dickson, *C.* **1912** I, 27. Dielektr.-Konst. bei 18,4°: 8,9 (λ = 60 cm) (Dobrosserdow, Ж. **43**, 130; *C.* **1911** I, 955). Elektrische Doppelbrechung: Lippmann, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Einfluß auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode: Mazzucchelli, *R. A. L.* [5] **24** I, 141. Magnetische Susceptibilität: Pascal, *Bl.* [4] **7**, 23; **9**, 84; *A. ch.* [8] **19**, 59. Magnetische Doppelbrechung: C., Mou., *A. ch.* [8] **28**, 225.

Verteilung von Wasserstoffperoxyd zwischen Wasser und Chinolin: WALTON, LEWIS, *Am. Soc.* **38**, 636. Löslichkeit von Chinolin in wäßr. Lösungen der Alkalisalze verschiedener organischer Säuren: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 123—166. Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol und 2-Chlor-phenol s. bei additionellen Verbindungen mit diesen (S. 137). Thermische Analyse des Systems mit Benzoesäure (bildet eine unbeständige Verbindung mit 50 Mol-% Chinolin, die sich oberhalb 23° zersetzt und mit Chinolin ein Eutektikum bei —40,6° und 83 Mol-% Chinolin gibt): BASKOW, Ж. **50**, 595; *C.* **1923** III, 1026. Erstarrungspunkte von Gemischen mit Isochinolin: WEISSGERBER, *B.* **47**, 3176. Kryoskopisches Verhalten von Chinolin in Schwefel: BECKMANN, PLATZMANN, *Z. anorg. Ch.* **102**, 206. Kryoskopisches Verhalten von p-Nitroso-dimethylanilin in Chinolin: KREMANN, WLK, *M.* **40**, 64. Dichte wäßr. Lösungen: SCHWERS, *J. Chim. phys.* **8**, 695; **9**, 55. Dichte und Viscosität von Gemischen mit Phenol: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 36; mit 2-Chlor-phenol und 2-Nitro-phenol: BR., *Soc.* **109**, 449, 451, 457; mit Benzoesäure: BASKOW, Ж. **50**, 614; *C.* **1923** III, 1026. Dichte und Viscosität der Lösungen von Silbernitrat in Chinolin: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, Ж. **47**, 854; *C.* **1916** I, 1006. Geschwindigkeit der Diffusion in Methanol: SVEDBERG, ANDREEN-SVEDBERG, *Ph. Ch.* **76**, 153; THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 419. Wärmetönung beim Mischen mit 2-Chlor-phenol und spezifische Wärme der entstehenden Gemische: BR., *Soc.* **109**, 511. Brechungsindex der Lösungen in Wasser: SCHW., *J. Chim. phys.* **8**, 695; in Methanol: SV., A.-SV. Elektrische Leitfähigkeit von Chinolin in Essigsäure und Propionsäure: SS., Ж. **43**, 528; *C.* **1911** II, 418. Elektrische Leitfähigkeit der Gemische mit Benzoesäure: BA., Ж. **50**, 605; *C.* **1923** III, 1026. Elektrische Leitfähigkeit der Chinolin-Lösungen von Silbernitrat: SS., PRSCH.; SS., *Ph. Ch.* **83**, 149; PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 26; von Kobalt(II)-chlorid: PE.; von Anilinhydrobromid: SS.; PE.; von Tetraisoamylammoniumjodid: WALDEN, *C.* **1914** I, 451. Elektrische Doppelbrechung der Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Zerstäubungs-Elektrizität von Chinolin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 242.

Einfluß von Chinolin auf die optische Drehung und auf die Löslichkeit der d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und auf die Geschwindigkeit der Abspaltung von Kohlendioxyd aus d-Camphocarbonsäure in 2-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon bei 80°: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 287—294. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in Chinolin-Lösung durch verschiedene Salze: WALTON, JONES, *Am. Soc.* **38**, 1956.

Chemisches Verhalten.

Chinolin liefert beim Hydrieren mit 2 Mol Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck bei Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigsäure Tetrahydrochinolin (SKITA, W. A. MEYER, *B.* **45**, 3594); beim Behandeln mit überschüssigem Wasserstoff unter den gleichen Bedingungen (SK., M.) oder in Gegenwart von fein verteiltem, besonders aktivem Nickel bei 130—140° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 310) entsteht trans-Dekahydrochinolin. Über die Reduktion von Chinolin mit Zink und Salzsäure vgl. a. HELLER, *B.* **44**, 2114. Chinolin liefert beim Erhitzen mit Natriumamid in Toluol, Xylol, Petroleum oder Vaseline auf Temperaturen zwischen 80° und 150° Dichinolyl-(2.3'), Dichinolin (S. 138), 2-Amino-chinolin und sehr wenig 4-Amino-chinolin (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1232; *C.* **1915** I, 1065; TSCH., SAZEPINA, Ж. **50**, 554; *C.* **1923** III, 1023). Überführung von Chinolin in ein Aminochinolin beim Erhitzen mit Hydroxylamin und Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure auf 180—190°: DÉ TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 120. Sulfurierung von Chinolin mit rauchender Schwefelsäure (50% SO_3) bei 30—40°: WEISSGERBER, *B.* **47**, 3179. Kinetik der Reaktion von Chinolin mit Propylbromid, Isopropylbromid, Isobutylbromid und Isoamylbromid in Isoamylalkohol bei 92,6°: LONG, *Soc.* **99**, 2165; mit Allylbromid in Alkohol bei 40,0°: THOMAS, *Soc.* **103**, 599. Chinolin gibt beim Behandeln mit Bromcyan und wasserfreier Blausäure in Benzol bei Zimmertemperatur „Chinolindicyanid" (S. 138) (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 761). Verhalten von Chinolin gegen Benzolsulfochlorid: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2452. Chinolin liefert beim Behandeln mit je 1 Mol N-Phenyl-benzimidchlorid und Blausäure in Äther bei Zimmertemperatur das salzsaure Salz des 1-[α-Phenylimino-benzyl]-2-cyan-1.2-dihydro-chinolins(?) (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 757). Gibt mit 4-Phenyl-chinaldinsäurechlorid in Benzol bei Zimmertemperatur die Verbindung $C_{25}H_{16}ON_2$ (s. bei 4-Phenyl-chinaldinsäurechlorid, Syst. No. 3265) (BESTHORN, *B.* **46**, 2766).

Physiologische Wirkung und Analytisches.

Giftwirkung von Chinolin auf die Keimung von Gerste: TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* **95**, 97; auf das Wachstum von Weizen: CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 421.

Verhalten von Chinolin bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 275.

Salze und additionelle Verbindungen des Chinolins.

Verbindungen mit Halogenen und mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_9H_7N + ClI$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157° (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 967). — $C_9H_7N + HCl$. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TURNER, *Soc.* **99**, 893. — $C_9H_7N + 2HCl$. Schmilzt unscharf bei 48,5—57° (EPHRAIM, *B.* **47**, 1841). Dampfdruck des Chlorwasserstoffs über dem Dihydrochlorid zwischen 0° und 62°: E. — $C_9H_7N + HCl + ClI$. Gelbe Krystalle (aus Salzsäure). F: 118—120° (Ko., KL.). Gibt mit kaltem Wasser die Verbindung $C_9H_7N + ClI$. — $C_9H_7N + 2HBr$. Dampfdruck des Bromwasserstoffs über dem Dihydrobromid zwischen —8° und +59°: E., HOCHULI, *B.* **48**, 635. — Hydrobromide von ungewisser Zusammensetzung. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform und Bromal: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKY, *Z. El. Ch.* **20**, 40. — $C_9H_7N + HI$. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T. — $C_9H_7N + 2HI$. Schmilzt zwischen 30° und 40° (E., H.). Dampfdruck des Jodwasserstoffs über dem Dihydrojodid zwischen 0° und 46,5°: E., H. — $C_9H_7N + HClO_3$. Gelbliche Krystalle. F: 66—67° (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1084). Verpufft bei Berührung mit einer Flamme oder mit konz. Schwefelsäure. Sehr hygroskopisch. Löslich in Alkohol und Wasser. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — $C_9H_7N + H_2SO_4$. Addiert bei —75° 3 Mol Salzsäure (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1824). — $C_9H_7N + H_3AsO_4$. Hellgelbe Plättchen (aus Wasser). Färbt sich bei 250° dunkel, zersetzt sich bei 272° (MAQUENNEscher Block) (FRÄNKEL, LÖWY, *B.* **46**, 2548). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Verbindungen mit Metallsalzen und mit komplexen Säuren.

$C_9H_7N + HBr + CuBr$. Gelber krystalliner Niederschlag. Zersetzt sich langsam bei Zimmertemperatur (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 758). — $C_9H_7N + HI + CuI$. Roter Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt (D., S.). — $2C_9H_7N + CuSCN$. Gelbe Nadeln (WALTON, LIANG, *Am. Soc.* **41**, 1028). — $2C_9H_7N + 2HI + CuI_2$. Roter Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt (D., *Soc.* **103**, 432). — $3C_9H_7N + 2Cu(SCN)_2$. Gelbe Krystalle (W., L.). — $C_9H_7N + HBr + AgBr$. Krystallines Pulver. F: 180° (D., S.). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_9H_7N + HI + 2AgI$. Weißer Niederschlag (D., GHOSH, *Am. Soc.* **36**, 1021). — $2C_9H_7N + AgSCN$. Krystallpulver (W., L.). — $C_9H_7N + HBr + AuBr_3$. Rostbraune Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 396). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — $2C_9H_7N + 2HI + AuI_3$. Schwarz, krystallinisch. Schwer löslich in Wasser mit hellgelber Farbe (GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 750).

$C_9H_7N + Zn(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Krystallpulver (WALTON, LIANG, *Am. Soc.* **41**, 1028). — $2C_9H_7N + 2HI + CdI_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (DATTA, *Am. Soc.* **35**, 951). — $2C_9H_7N + Cd(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Krystallpulver (W., L.). — $2C_9H_7N + HgSCN$. Krystalle (W., L.). — $2C_9H_7N + HgBr_2$. F: ca. 148° (STARONKA, *C.* **1910** II, 1743). Schmelzpunkte einiger Gemische mit Chinolin: ST. — $2C_9H_7N + HgI_2$. Geht bei 140° in die Verbindung $C_9H_7N + HgI_2$ über (ST.). — $C_9H_7N + HgI_2$. F: 169° (ST.). — $2C_9H_7N + 2HI + HgI_2$. Gelber Niederschlag (D., *Am. Soc.* **35**, 955). — $3C_9H_7N + Hg(CN)_2$. Thermische Analyse des Systems mit Chinolin (Umwandlungspunkt bei 60° und 66,6(?) Mol-% Chinolin): ST. — $2C_9H_7N + Hg(SCN)_2$. Hellgelbe Krystalle (W., L.).

$C_9H_7N + BBr_3$. *B.* Aus den Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff (JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 21). Ziemlich beständig. Wird durch kalte Alkalilaugen langsam zersetzt.

$C_9H_7N + HCl + SnCl_2$. Nadeln. F: 127° (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 90). — $2C_9H_7N + 2HCl + SnCl_4$. Blättchen oder Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 259° (DR.), 266° (PFEIFFER, *A.* **376**, 321). Ziemlich beständig an der Luft (PF.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in siedendem Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther; leicht löslich in verd. Salzsäure und kalter konzentrierter Salpetersäure (PF.). — $2C_9H_7N + 2HBr + SnBr_4$. Gelbe Blättchen (aus konz. Bromwasserstoffsäure). F: 258—261° (PF.). Ziemlich beständig an der Luft. — $2C_9H_7N + 2HI + SnI_4$. Schwarze Nadeln (PF.). Zersetzt sich langsam. — $C_9H_7N + HCl + PbCl_2$. Weißer Niederschlag (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 754). — $C_9H_7N + HBr + PbBr_2$. Weißer Niederschlag. Beginnt bei 320° sich zu zersetzen (DA., S.). — $2C_9H_7N + 2HCl + PbCl_4$. Citronengelbe Nadeln. Sehr schwer löslich (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 508).

$C_9H_7N + AsCl_3$. *B.* Aus den Komponenten in Äthylacetat (FRÄNKEL, LÖWY, *B.* **46**, 2548). Weiß. F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Ist an der Luft beständig. — $2C_9H_7N + 2HCl + BiCl_3$. Weißer Niederschlag (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 756). — $2C_9H_7N + 2HBr + BiBr_3$. Hellgelber Niederschlag (D., S.).

$2C_9H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Prismen (GUTBIER, FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 154, 159). Monoklin(?) (LENK). — $2C_9H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Rote bis orangerote Krystalle (G., FL., *J. pr.* [2] **86**, 165). — Salz der Dioxalatoäthylendiaminchromisäure $C_9H_7N + H[Cr\,en(C_2O_4)_2]$. *B.* Aus der Verbindung $[Cr\,en(C_2O_4)_2]K + KI + 2H_2O$ (Ergw. Bd. III/IV,

S. 402) und salzsaurem Chinolin in warmem Wasser (WERNER, *A.* **406**, 294). Bordeauxrote Nadeln (aus Wasser). — Chinolinsalz einer Brenzcatechinmolybdänsäure: WEINLAND, GAISSER, *Z. anorg. Ch.* **108**, 241. — Chinolinsalz einer Disalicylatomolybdänsäure: WEI., ZIMMERMANN, *Z. anorg. Ch.* **108**, 260. — $C_9H_7N + HCl + WOCl_3$. Braunes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kalter konzentrierter Salzsäure; zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft (COLLENBERG, *Z. anorg. Ch.* **102**, 273). — $2C_9H_7N + UO_2SO_4$ (INGHILLERI, GORI, *C.* **1912** I, 983). — $2C_9H_7N + UO_2(NO_3)_2$. Verhalten beim Kochen mit Wasser: I., G. — Verbindungen mit Uranylacetat: $2C_9H_7N + UO_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Grüne Krystalle (I., G.). Löslich in Alkohol und verd. Säuren. Verwittert an der Luft unter Bildung des Salzes $C_9H_7N + UO_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (s. u.). — $2C_9H_7N + UO_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2 + 2CH_3\cdot CO_2Na$. Unlöslich in kalter Essigsäure (I., G.). — $2C_9H_7N + UO_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2 + 2CH_3\cdot CO_2K$ (I., G.). — $C_9H_7N + UO_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (I., G.). — Verbindungen mit Uranyloxalat: $2C_9H_7N + UO_2(C_2O_4)$. Löslich in verd. Mineralsäuren (I., G.). — $2C_9H_7N + UO_2(C_2O_4) + 2Na_2C_2O_4$ (I., G.). — $2C_9H_7N + UO_2(C_2O_4) + 2K_2C_2O_4$ (I., G.). — Verbindung mit Uranyltartrat $2C_9H_7N + UO_2C_4H_4O_6$ (I., G.).

$3C_9H_7N + Fe(SCN)_3$. Fast schwarze Krystalle (BARBIERI, PAMPANINI, *R. A. L.* [5] **19** II, 594). — $2C_9H_7N + NiI_2$. Gelblichgrüne, mikroskopische Nadeln (EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3754).

$2C_9H_7N + 2HCl + RuCl_3$. Dunkelrote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, KRAUSS, *J. pr.* [2] **91**, 112). — $2C_9H_7N + 2HCl + RuCl_4$. Schwarze Kryställchen (G., K., *J. pr.* [2] **91**, 115). — $2C_9H_7N + 2HBr + PdBr_4$. Schwarzbraune Nädelchen. Zersetzlich (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 159).

$2C_9H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Gelbrote Nadeln (G., *B.* **44**, 311). Monoklin (LENK). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und verd. Salzsäure. — $2C_9H_7N + IrCl_4$. Dunkelrotbrauner krystallinischer Niederschlag (G., *Z. anorg. Ch.* **89**, 342). — $C_9H_7N + IrCl_4$. Zu der von RENZ (*Z. anorg. Ch.* **36**, 106) unter dieser Formel beschriebenen Verbindung *(Hptw. Bd. XX, S. 349)* vgl. G., *Z. anorg. Ch.* **89**, 342. — $2C_9H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen und rubinrote Nadeln (G., *B.* **43**, 3232). Monoklin (LENK). F: 254—255° (unkorr.; Zers.). — $2C_9H_7N + 2HI + PtI_4$. Schwarzer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (DATTA, *Am. Soc.* **35**, 1187).

Salze und additionelle Verbindungen aus Chinolin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Verbindung mit Tetrabromkohlenstoff $C_9H_7N + CBr_4$. Nadeln (aus Chloroform). F: 142° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1596). — Verbindung mit Jodoform $2C_9H_7N + CHI_3$. Rötlichbraune Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 132° (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1414). — Verbindung mit Tetrajodäthylen $C_9H_7N + C_2I_4$. Nadeln (aus Chloroform oder Alkohol). F: 132° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 294). — Verbindungen mit 1.3.5-Trinitro-benzol: $C_9H_7N + C_6H_3O_6N_3$. Farblos. F: ca. 75° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 794). — $C_9H_7N + 2C_6H_3O_6N_3$. Die von NOELTING, SOMMERHOFF (*B.* **39**, 78) unter dieser Formel beschriebene Verbindung *(Hptw. Bd. XX, S. 349)* wird von SU., B. (*Soc.* **97**, 795) als Gemisch angesehen.

Verbindungen mit Phenol: $3C_9H_7N + 2C_6H_6O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: ca. 22°; bildet je ein Eutektikum mit Chinolin (bei —24,1° und 95,0 Mol-% Chinolin) und mit der Verbindung $C_9H_7N + 2C_6H_6O$ (bei —4,6° und 42,5 Mol-% Chinolin) (BRAMLEY, *Soc.* **109**, 472). — $C_9H_7N + 2C_6H_6O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen; F: ca. 7°; bildet je ein Eutektikum mit der Verbindung $3C_9H_7N + 2C_6H_6O$ (bei —4,6° und 42,5 Mol-% Chinolin) und mit Phenol (bei —0,7° und 22,4 Mol-% Chinolin) (BR.). — Verbindung mit 2-Chlor-phenol $C_9H_7N + C_6H_5OCl$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 47,4°; bildet je ein Eutektikum mit Chinolin (bei —27,6° und 90,4 Mol-% Chinolin) und mit 2-Chlor-phenol (bei —10,9° und 10,9 Mol-% Chinolin) (BR., *Soc.* **109**, 488). — Chinolinpikrat $C_9H_7N + C_6H_3O_7N_3$. F: 204° (VANZETTI, GAZZABIN, *R. A. L.* [5] **24** II, 531; *G.* **46** I, 149). Wärmetönung der Bildung aus den Komponenten in Alkohol: V., G. — Verbindung mit Hydrochinon $2C_9H_7N + C_6H_6O_2$. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 419.

Salz der Brommaleinsäure $C_9H_7N + C_4H_3O_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von Mesodibrombernsteinsäure mit Chinolin (PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* **43**, 2931). Nadeln (aus Wasser). F: 114—115° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. — Salz der d-Camphersäure $2C_9H_7N + C_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$. Zerfließliche Krystalle. F: 75—80° (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228, 236). $[\alpha]_D^{20}$: +19,2° (Alkohol; c = 5). — Verbindung mit Thioharnstoff und Jodwasserstoff $C_9H_7N + HI + 2CH_4N_2S$. Gelbe Nadeln. F: 137° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1989). — Salz der 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure $C_9H_7N + C_7H_4O_7N_2$. Citronengelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 224,5—225° (MORGENSTERN, *M.* **31**, 294). Spaltet bei gewöhnlicher Temperatur langsam Chinolin ab. — Salz der 2-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4) $C_9H_7N + C_{16}H_{13}O_5N$.

Gelbe Krystalle (aus Chinolin) (Pf., B. **49**, 2437). Gibt beim Behandeln mit Salzsäure die orangefarbene Modifikation der freien Säure (Ergw. Bd. X, S. 162). — Salze der d-Weinsäure: $2C_9H_7N + C_4H_6O_6 + 5H_2O$. Rotes Krystallpulver. F: 131° (H., Soc. **99**, 229, 237). $[\alpha]_D^{20}$: +13,2° (Wasser; c = 5) (H.); $[\alpha]_D^{15}$: +13,5° (Wasser; c = 4) (Casale, R. A. L. [5] **26** I, 436; G. **47** I, 194). — Saures d-Tartrat. $[\alpha]_D^{15}$: +14,9° (Wasser; c = 2,8) (C.). — Salz der Anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_9H_7N + C_{15}H_8O_4$. Nadeln (O. Fischer, J. pr. [2] **92**, 54). — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure. $[\alpha]_D^{20}$: + 27,9° (Chloroform; c = 5). (Hilditch, Soc. **99**, 228). — Salz der 5-Sulfo-salicylsäure $C_9H_7N + C_7H_6O_6S + H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 220° (Prunier, C. **1910** II, 885). Fast unlöslich in kaltem Chloroform, Äther, Aceton und Benzol, sehr leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser; 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 1,5 Tle. Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine violettrote Färbung.

Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-phenol. B. Aus Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin und Chinolin (van Romburgh, Schepers, Akad. Amsterdam Versl. **22** [1913], 298). Schmilzt unscharf bei 173—190° (Zers.). — Salz des Helianthins $C_9H_7N + C_{14}H_{15}O_3N_3S$. Orangerote Prismen und Platten. F: 194° (Stark, Dehn, Am. Soc. **40**, 1579).

Verbindung mit Dimethylzinnchlorid $2C_9H_7N + 2HCl + (CH_3)_2SnCl_2$. B. Aus salzsaurem Chinolin und Dimethylzinnchlorid in methylalkoholischer Salzsäure (Pfeiffer, A. **376**, 330). Nadeln (aus methylalkoholischer Salzsäure). F: 167°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Verbindung mit Dimethylzinnbromid $2C_9H_7N + 2HBr + (CH_3)_2SnBr_2$. Nadeln, die beim Aufbewahren allmählich gelb werden. F: 134°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin (Pf.). — Verbindung mit Diäthylzinnchlorid $2C_9H_7N + 2HCl + (C_2H_5)_2SnCl_2$. Nadeln (aus chlorwasserstoffhaltigem Methanol). F: 136°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin (Pf.). — Verbindung mit Diäthylzinnbromid $2C_9H_7N + 2HBr + (C_2H_5)_2SnBr_2$. Nädelchen. F: 120—124°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin (Pf.). — Verbindung mit Diphenylzinnchlorid $2C_9H_7N + 2HCl + (C_6H_5)_2SnCl_2$. Blättchen. F: 133—140°; sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Ligroin und Äther, leicht in Alkohol (Pf.). — Verbindung mit Diphenylzinnbromid $2C_9H_7N + 2HBr + (C_6H_5)_2SnBr_2$. Blättchen, die beim Aufbewahren gelblich werden. Der Schmelzpunkt ist nicht konstant, der höchste gefundene Schmelzpunkt betrug 130—131°; leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroin, Äther, Benzol und Wasser (Pf.). — Verbindung mit Methylorthostannonsäuretrichlorid $2C_9H_7N + 2HCl + CH_3 \cdot SnCl_3$. B. Aus Chinolin und Methylstannonsäure in konz. Salzsäure (Pf., A. **376**, 325). Nädelchen (aus Alkohol). Sintert bei ca. 175°; F: ca. 200° (Zers.). — Verbindung mit Methylorthostannonsäuretribromid $2C_9H_7N + 2HBr + CH_3 \cdot SnBr_3$. B. Aus Chinolin und Methylorthostannonsäuretribromid in konz. Bromwasserstoffsäure + Alkohol (Pf.). Gelbliche Nadeln. Erweicht bei 80° und ist bei ca. 145° (Zers.) geschmolzen.

Verbindung mit Fluorescein $3C_9H_7N + C_{20}H_{12}O_5$. Farblose Prismen. Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich unter Abspaltung von Chinolin (O. Fischer, Hoffmann, B. **47**, 1579).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Chinolin.

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$, „Dichinolin vom Schmelzpunkt 185°". B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Chinolin mit Natriumamid in Toluol, Xylol, Petroleum oder Vaseline auf Temperaturen zwischen 80° und 150° (Tschitschibabin, Sazepina, Ж. **50**, 555; C. **1923** III, 1023). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 185°. — Geht an feuchter Luft langsam, rascher in mineralsaurer Lösung oder beim Behandeln mit salpetriger Säure in Dichinolyl-(2.3') über. — Die Salze mit anorganischen Säuren sind rot und schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{11}H_7N_3$ („Chinolindicyanid"). B. Aus 50 g Chinolin, 20 g Bromcyan und 6,5 g wasserfreier Blausäure in Benzol bei Zimmertemperatur (Mumm, Hebrendörfer, B. **47**, 761). — Krystalle (aus Methanol oder Ligroin). F: 100°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Nimmt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol nahezu 2 Mol Wasserstoff auf. Liefert beim Kochen mit Eisessig Chinolin. Ist gegen methylalkoholische Salzsäure beständig. Gibt beim Behandeln mit methylalkoholischem Ammoniak eine isomere Verbindung $C_{11}H_7N_3$ [Nadeln; F: 136°; verhält sich beim Hydrieren wie „Chinolindicyanid"].

Funktionelle Derivate des Chinolins.

Chinolin-hydroxymethylat, N-Methyl-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}ON = C_9H_7N(CH_3) \cdot OH$ *(S. 351)*. B. Das Methylsulfat entsteht beim Erwärmen von je 1 Mol Chinolin und Dimethylsulfat in Benzol auf dem Wasserbad (Kaufmann, Widmer, B. **44**, 2061). Das Pikrat entsteht aus Chinolin und 2.4.6-Trinitro-anisol bei Zimmertemperatur

(KOHN, GRAUER, *M.* **34**, 1754). — Verhalten einer Lösung von Chinolin-jodmethylat in Nitrobenzol beim Schütteln mit fein verteiltem Silber und Sauerstoff: CONE, *Am. Soc.* **34**, 1705. N-Methyl-chinolinium-methylsulfat liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Eisen-Anode in Gegenwart einer geringen Menge Kaliumferricyanid in Kalilauge (O. FISCHER, NEUNDLINGER, *B.* **46**, 2546) oder bei Oxydation mit überschüssigem Kaliumferricyanid in Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1977) N-Methyl-chinolon-(2). Das Jodid liefert beim Reduzieren mit Zinn und Salzsäure N-Methyl-tetrahydrochinolin (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 138). Das Jodid gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge „Dimethyl-erythroapocyanin-hydrojodid" (Syst. No. 3490) und „Dimethyl-xanthoapocyanin-hydrojodid" (Syst. No. 3490) (Höchster Farbw., D. R. P. 154448; *C.* **1904** II, 967; *Frdl.* **7**, 326; KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 695; vgl. DECKER, KAU., *J. pr.* [2] **84**, 239; KÖNIG, *B.* **55** [1922], 3294; MILLS, ORDISH, *Soc.* **1928**, 81). N-Methyl-chinolinium-methylsulfat gibt mit Nitromethan und alkoh. Natronlauge die Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ [braungelbe Nadeln (aus Alkohol); F: ca. 210° (Zers.)], mit Benzylcyanid und Natriumäthylat-Lösung die Verbindung $C_{18}H_{16}N_2$ [Kryställchen (aus Alkohol oder Benzol); F: 122—125° (unkorr.); leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser]; Chinolin-jodmethylat liefert mit Acetessigester in Natronlauge die Verbindung $C_{26}H_{28}O_3N_2$ [Blättchen (aus Äther); F: 146—147°; fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln] (KAU., D. R. P. 250154; *C.* **1912** II, 978; *Frdl.* **10**, 1317). Das Jodid gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart von Natriumamalgam eine rotviolette Färbung (KAU., ST., *B.* **44**, 685). — Chlorid $C_{10}H_{10}N\cdot Cl + H_2O$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Wasser und in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **44**, 1823. — Jodid $C_{10}H_{10}N\cdot I$. F (wasserfrei): 144,5°; hellgelbe Krystalle mit $1H_2O$ (aus Alkohol), F: 72°; gelbe Krystalle mit $1C_6H_6$ (aus Benzol), F: ca. 133° (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 137). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol und in Chloroform: H.; zum Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure vgl. a. DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1261. Leicht löslich in Nitrobenzol mit hellorangeroter Farbe (CONE, *Am. Soc.* **34**, 1705). — N-Methyl-chinolinium-methylsulfat. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol (KAU., WIDMER, *B.* **44**, 2061). — $C_{10}H_{10}N\cdot I + CuI$. Carminrote Nädelchen (aus wäßr. Kaliumjodid-Lösung) (KOHN, *M.* **33**, 919; DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 757). Löst sich in 50%iger wäßr. Kaliumjodid-Lösung bei Siedetemperatur zu ca. 2% (Ko.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. F: 166° (KOHN, GRAUER, *M.* **34**, 1754). — Verbindung mit Thioharnstoff $C_{10}H_{10}N\cdot I + 2CH_4N_2S$. Nadeln. F: 134° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1989).

S. 352, Z. 1 v. o. statt „Dimethyldihydrodichinolyl" lies „Dimethyltetrahydrodichinolyl".

Chinolin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON = C_9H_7N(C_2H_5)\cdot OH$ *(S. 352)*. Das Jodid gibt bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol salzsaurem Hydroxylamin und 2 Mol Kalilauge ein rotes Produkt und eine Verbindung $C_{22}H_{25}ON_3$ [fast farblose Nadeln; F: 214° (Zers.); unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln] (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 689). Das Jodid gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge „Diäthyl-erythroapocyanin-hydrojodid" (Syst. No. 3490) und „Diäthyl-xanthoapocyanin-hydrojodid" (Syst. No. 3490) (Höchster Farbw., D. R. P. 154448; *C.* **1904** II, 967; *Frdl.* **7**, 326; KAU., ST., *B.* **44**, 694; vgl. DECKER, KAU., *J. pr.* [2] **84**, 239; KÖNIG, *B.* **55** [1922], 3294; MILLS, ORDISH, *Soc.* **1928**, 81). Verhalten des Jodids gegen Phenylhydrazin + Kalilauge: KAU., ST., *B.* **44**, 689. {Beim Erwärmen des Jodids mit Chinaldinjodäthylat . . . *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 923)}; daneben entstehen „Diäthyl-erythroapocyanin-hydrojodid" (Syst. No. 3490), N-Äthyl-tetrahydrochinolin und geringe Mengen einer Base, deren Pikrat bei 175—176° schmilzt (KAU., VONDERWAHL, *B.* **45**, 1409). — Jodid $C_{11}H_{12}N\cdot I$. Bei 25° lösen 100 g Wasser 301,3 g, 100 g Chloroform 1,78 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Alkohol und Isoamylalkohol: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1761, 1766, 1770; in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 893; kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol, Urethan und p-Toluidin: T., Po. — $4C_{11}H_{12}N\cdot I + 3AuI_3$. Schwarzer körniger Niederschlag (GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 750). — $C_{11}H_{12}N\cdot I + PbI_2$. Gelber Niederschlag. F: 190° (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 753). Wird langsam braun. — $C_{11}H_{12}N\cdot I + BiI_3$. Grauer Niederschlag. Zersetzlich (D., S.). — $2C_{11}H_{12}N\cdot I + PtI_4$. Grünlichschwarz. Sehr schwer löslich in Wasser (D., GHOSH, *Am. Soc.* **36**, 1019). — Pikrat $C_{11}H_{12}N\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. *B.* Aus Chinolin und Pikrinsäure-äthyläther auf dem Wasserbad (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **91**, 331). Gelbe Blättchen (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 151°. Leicht löslich in warmem Wasser. — Verbindung mit Thioharnstoff $C_{11}H_{12}N\cdot I + 2CH_4N_2S$. Gelbe Prismen. F: 126° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1989).

N-[β-Azido-äthyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{12}ON_4 = C_9H_7N(CH_2\cdot CH_2\cdot N_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{11}N_4\cdot I$. *B.* Aus 2-Jod-1-azido-äthan und Chinolin bei mehrtägigem Aufbewahren (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 1282). Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). Wird bei 162° plötzlich tiefrot und schmilzt bei 162—164° unter völliger Zersetzung. — $2C_{11}H_{11}N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser). F: 200° (Zers.). Unlöslich in siedendem Alkohol.

N-[2-Nitro-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 2-Nitro-benzylchlorid und Chinolin (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 54). — $(C_{16}H_{13}O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Verkohlt bei 190—200°. — $C_{16}H_{13}O_2N_2\cdot Cl + HgCl_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-[3-Nitro-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 55). — $(C_{16}H_{13}O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Verkohlt bei 190°. — $C_{16}H_{13}O_2N_2\cdot Cl + HgCl_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-[4-Nitro-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der 2-Nitro-Verbindung (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 56). — $(C_{16}H_{13}O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 176°. — $C_{16}H_{13}O_2N_2\cdot Cl + HgCl_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-Triphenylmethyl-chinoliniumhydroxyd $C_{28}H_{23}ON = C_9H_7N(OH)\cdot C(C_6H_5)_3$. — Chlorid $C_{28}H_{22}N\cdot Cl$. *B.* Aus Triphenylmethylchlorid und Chinolin in Benzol (v. MEYER, P. FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 523). Prismen. F: 163°. Liefert beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol salzsaures Chinolin und Triphenylcarbinol bezw. Äthyl-triphenylmethyl-äther.

N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{15}O_4N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 357).* — Chlorid $C_{17}H_{14}O_3N\cdot Cl$[1]. *B.* Aus N-[3.4-Dimethoxy-phenacyl]-chinoliniumbromid beim Erhitzen mit 38%iger Salzsäure auf 140—150° (MANNICH, HÜBNER, *C.* **1911** II, 694). Zersetzt sich bei 248°.

N-[3.4-Dimethoxy-phenacyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{19}H_{19}O_4N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. — Bromid $C_{19}H_{18}O_3N\cdot Br$. *B.* Aus 1 Mol ω-Brom-acetoveratron und 2 Mol Chinolin in siedendem Alkohol (MANNICH, HÜBNER, *C.* **1911** II, 694). Blaßgelbe Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei 80° dunkler und zersetzt sich bei 222°. Aus der wäßr. Lösung scheidet Ammoniak eine braunrote, amorphe Substanz ab. Gibt beim Erhitzen mit 38%iger Salzsäure auf 140—150° N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-chinoliniumchlorid.

N-Diphenylaminoformyl-chinoliniumhydroxyd $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. — Chlorid $C_{22}H_{17}ON_2\cdot Cl$. *B.* Aus 9 Tln. Diphenylcarbamidsäurechlorid und 20 Tln. Chinolin im Sonnenlicht (HERZOG, BUDY, *B.* **44**, 1593). Rötliche Krystalle (aus 10%iger Salzsäure). F: 135—137°. Beim Behandeln mit 1n-Natronlauge und Umsetzen der entstandenen Pseudobase (rötliches, amorphes Pulver) mit Methanol oder Alkohol erhält man 1-Diphenylaminoformyl-2-methoxy-1.2-dihydro-chinolin bezw. 1-Diphenylaminoformyl-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin. — $2C_{22}H_{17}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 232°.

N-[α-Carboxy-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{15}O_3N = C_9H_7N(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Chinolin mit Phenylchloressigsäure auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 52). — Perchlorat. Zersetzt sich bei 120°. — $C_{17}H_{14}O_2N\cdot Cl + HgCl_2$. Rötliches Pulver. Sintert bei 56°, ist bei 140° geschmolzen.

Substitutionsprodukte des Chinolins.

2-Chlor-chinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel *(S. 359).* *B.* {Aus 1-Methyl- oder 1-Äthyl-chinolon-(2) . . . (O. FISCHER, *B.* **31**, 611)} oder besser auf 175° (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1977). Aus 1-Methyl-chinolon-(2) und Phosphorpentachlorid in siedendem p-Dichlorbenzol (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 379). — F: 38°; Kp_{744}: 268° (P., R.). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Chlor-5-nitro-chinolin und 2-Chlor-8-nitro-chinolin (F., G.).

4-Chlor-chinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel *(S. 360).* Liefert beim Kochen mit Äthyljodid und Behandeln des entstandenen Jodäthylats mit Chinaldin-jodäthylat Äthylrot (Syst. No. 3491) (KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* **45**, 1417).

6-Chlor-chinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel *(S. 360).* *B.* {Durch Erhitzen von 4-Chlor-anilin . . . (LA COSTE, *B.* **15**, 559)}; vgl. a. v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3171). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 6-Chlor-tetrahydrochinolin (v. BR., GR., R.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONCl = C_9H_6ClN(CH_3)\cdot OH$ *(S. 360).* Das Jodid liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1-Methyl-6-chlor-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, *B.* **49**, 1109).

[1]) Die von DZIERZGOWSKI (Ж. **25**, 284; *B.* **26** Ref., 812) und von v. HEYDEN Nachf. (D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 858) als N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-chinoliniumchlorid *(Hptw. Bd. XX, S. 357)* beschriebene Verbindung ist nach einer Privatmitteilung von C. MANNICH das Chinolinsalz des 4-Chloracetyl-brenzcatechins.

3-Brom-chinolin-hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONBr$, Formel I (*S. 363*). — Jodid $C_{10}H_9BrN \cdot I$. F: 280° (Zers.) (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **50**, 235).

I. (Br, N, HO CH₃) II. (I, N)

5-Jod-chinolin C_9H_6NI, Formel II (*S. 370*). Liefert beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad 5-Jod-8-nitro-chinolin und eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 140—145° (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 69).

8-Jod-chinolin C_9H_6NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 8-Amino-chinolin mit Kaliumjodid (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 57). — Farblose Nadeln (aus Alkohol), die am Licht rötlich werden. F: 36°. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5), beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 8-Jod-5-nitro-chinolin. — $2C_9H_6NI + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 251°.

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONI = C_9H_6IN(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_9IN \cdot I$. *B.* Aus 8-Jod-chinolin und Methyljodid im Rohr bei 80—90° (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 58). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200°. Liefert durch Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-8-jod-chinolon-(2).

8-Chlor-5-jod-chinolin C_9H_5NClI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Jod-8-amino-chinolin beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und nachfolgenden Behandeln mit Cuprochlorid (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 70). Aus 8-Chlor-5-amino-chinolin durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumjodid (H., F., SCH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118°.

5-Chlor-6-jod-chinolin C_9H_5NClI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Jod-5-amino-chinolin durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und Umsetzung mit Kupferchlorür (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 74). Aus 5-Chlor-6-amino-chinolin durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumjodid (H., F., SCH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

5-Chlor-8-jod-chinolin C_9H_5NClI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Jod-5-amino-chinolin durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und nachfolgendes Umsetzen mit Cuprochlorid (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 62). Aus 5-Chlor-8-amino-chinolin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Umsetzen mit Kaliumjodid (H., F., SCH., *A.* **396**, 64; vgl. dazu H., F., SCH., *A.* **396**, 53; CLAUS, GRAU, *J. pr.* [2] **48**, 161). — Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 138°; flüchtig mit Wasserdampf (H., F., SCH.). — Färbt sich am Licht bräunlich (H., F., SCH.). Läßt sich nicht nitrieren und bildet kein Jodmethylat (H., F., SCH.). — $2C_9H_5NClI + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln oder Prismen (aus alkoh. Salzsäure) (H., F., SCH.).

5.6-Dijod-chinolin $C_9H_5NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Jod-5-amino-chinolin durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumjodid (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 73). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Färbt sich am Licht dunkel.

5.8-Dijod-chinolin $C_9H_5NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Jod-5-amino-chinolin oder aus 5-Jod-8-amino-chinolin durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumjodid (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 61, 70). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 162°. Flüchtig mit Wasserdampf.

2-Chlor-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (*S. 374*). *B.* Neben 2-Chlor-8-nitro-chinolin beim Behandeln von 2-Chlor-chinolin mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 383). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 130°. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-Nitro-carbostyril. Gibt mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 140—150° 5-Nitro-2-amino-chinolin.

2-Chlor-6-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-6-nitro-chinolon-(2) mit Phosphorpentachlorid und p-Dichlorbenzol auf 150° (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 381). — Krystalle (aus Alkohol). F: 235°. Sehr wenig flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in kaltem Äther und Petroläther, leicht in Aceton, Pyridin und heißem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 6-Nitro-2-oxy-chinolin. Gibt mit konz. Ammoniak bei 150° unter Druck 6-Nitro-2-amino-chinolin.

2-Chlor-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 374)*. *B.* Neben 2-Chlor-5-nitro-chinolin beim Behandeln von 2-Chlor-chinolin mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 383). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 8-Nitro-carbostyril. Gibt mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 140—150° 8-Nitro-2-amino-chinolin.

2.4-Dichlor-3-nitro-chinolin $C_9H_4O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-2.4-dioxy-chinolin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **51**, 1509). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und Chloroform. Reizt die Schleimhäute und erzeugt schmerzhaftes Brennen auf der Haut. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-chinolin.

3-Brom-8-nitro-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-3-brom-8-nitro-chinoliniumhydroxyd bezw. **1-Methyl-3-brom-8-nitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9O_3N_2Br$, Formel I bezw. II *(S. 377)*. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Aus 3-Brom-8-nitro-chinolin-jodmethylat beim Behandeln mit sehr verd. Ammoniak (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 447). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). Sehr schwer löslich in Benzol und Äther. — Liefert beim Kochen mit Methanol oder Alkohol 1-Methyl-3-brom-8-nitro-2-methoxy-1.2-dihydro-chinolin bezw. den entsprechenden Äthyläther.

6-Brom-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel *(S. 377)*. *B.* Durch 6-stdg. schwaches Kochen von 4-Brom-2-nitro-acetanilid mit Glycerin, Arsensäure und Schwefelsäure (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 446). — F: 170—177°.

6-Brom-8-nitro-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-6-brom-8-nitro-chinoliniumhydroxyd bezw. **1-Methyl-6-brom-8-nitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9O_3N_2Br$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — *B.* Beim Erhitzen von 6-Brom-8-nitro-chinolin mit Dimethylsulfat auf 160°, nachfolgenden Umsetzen mit Kaliumjodid und Behandeln des entstandenen Jodids mit Ammoniak (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 447). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 173—175°. — Verhalten bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung: D., K. — Jodid $C_{10}H_8O_2BrN_2\cdot I$. Dunkelrotbraune Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 185—186°.

6-Jod-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2I$, Formel V. *B.* Durch Nitrierung von 6-Jod-chinolin mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 72). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. — Liefert bei der Reduktion 6-Jod-5-amino-chinolin.

8-Jod-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2I$, Formel VI. *B.* Aus 8-Jod-chinolin oder 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5) beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 59, 68). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Kaum löslich in verd. Säuren. — Liefert bei der Reduktion 8-Jod-5-amino-chinolin.

5-Jod-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2I$, Formel VII. *B.* Beim Erwärmen von 5-Jod-chinolin mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 69). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. — Liefert bei der Reduktion 5-Jod-8-amino-chinolin.

6.8-Dinitro-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-6.8-dinitro-chinoliniumhydroxyd bezw. **1-Methyl-6.8-dinitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9O_5N_3$, Formel VIII bezw. IX *(S. 379)*. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IX, die der Salze der Formel VIII. — *B.* Man erhitzt 6.8-Dinitro-chinolin mit 1 Mol Dimethylsulfat auf 140—150°, setzt das ent-

standene quaternäre Salz mit Natriumchlorid um und behandelt das so gewonnene Chlorid mit Alkalilauge, Soda-Lösung oder Ammoniak (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 686). Aus 6.8-Dinitro-chinolin-jodmethylat beim Behandeln mit Natriumdicarbonat-Lösung (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 445). — Gelbe Täfelchen (aus Chloroform). F: 114° (K., ST.). — Das frisch hergestellte Hydroxymethylat geht in Äther, Benzol oder Toluol in Bis-[1-methyl-6.8-dinitro-1.2-dihydro-chinolyl-(2)]-äther (S. 215) über (K., ST.). Ist ziemlich beständig gegen Oxydationsmittel (D., K.). Liefert beim Kochen mit primären Alkoholen die entsprechenden Alkyläther (S. 215) (K., ST.; D., K.). Gibt mit Phenylhydrazin in heißem Benzol 3.5-Dinitro-2-methylamino-zimtaldehydphenylhydrazon; reagiert analog mit Anilin (K., ST.). — Chlorid $C_{10}H_8O_4N_3 \cdot Cl$. Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 203° (Zers.) (K., ST.).

2. ***3.4-Benzo-pyridin, Isochinolin*** C_9H_7N, s. nebenstehende Formel (*S. 380*). *B.* Aus Formaminomethyl-phenyl-carbinol durch Einw. von Phosphorpentoxyd in siedendem Toluol (PICTET, GAMS, *B.* **43**, 2391). {Beim Erwärmen von Benzalaceton-oxim mit Phosphorpentoxyd und Kieselgur (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 818}; BURSTIN, *M.* **34**, 1444), neben 2-Methyl-chinolin (B.). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von Casein mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad unter tropfenweisem Zusatz von Methylal und Destillieren des Reaktionsprodukts mit gebranntem Kalk (P., CHOU, *C. r.* **162**, 128; *B.* **49**, 379). — Viscosität bei 25°: 0,0357 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1013). Löslichkeit von Isochinolin in wäßr. Lösungen von Natriumbenzoat und Natriumsalicylat: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 123, 138. Erstarrungspunkte einiger Gemische mit Chinolin: WEISSGERBER, *B.* **47**, 3176. Lichtabsorption und Fluorescenz in alkoholischer und alkoholisch-salzsaurer Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 59. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. — Isochinolin liefert mit Natriumamid in Toluol bei 120° 1-Amino-isochinolin (TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, Ж. **50**, 544; *C.* **1923** III, 1023). Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 599. Isochinolin liefert mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Äther N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid (S. 144), mit 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumchlorid (S. 147) und 2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin (S. 145) (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 113; **397**, 260). Gibt mit Bromcyan und Blausäure in Benzol „Isochinolindicyanid" (s. u.) (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 764). — Physiologische Wirkung von Isochinolin bei Kaninchen: BIBERFELD, *Ar. Pth.* **79**, 381. Über eine Farbreaktion des Harns von Kaninchen, denen Isochinolin verabreicht wurde, vgl. B. — Verhalten von Isochinolin bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 277.

Salze und additionelle Verbindungen. $C_9H_7N + HBr + CuBr$. Gelb, krystallinisch (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 759). — $C_9H_7N + HBr + AgBr$. Pulver. F: 127° (D., S., *Am. Soc.* **39**, 752). Wird beim Aufbewahren gelb. — $C_9H_7N + HBr + AuBr_3$. Rostbraune Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 397). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — $2C_9H_7N + 2HCl + PbCl_4$. Gelbe Nadeln oder gelbes Krystallpulver (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 508). — $2C_9H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Hellgelbe Prismen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 179). Monoklin (WEINZIERL). — $2C_9H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene Prismen (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 194). Monoklin(?) (WEI.). — $2C_9H_7N + PdCl_2$. Gelbe Nadeln (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 164). — $2C_9H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Hellrötliche Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 146). — $2C_9H_7N + PdBr_2$. Bräunliche Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 166). — $2C_9H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 155). — $2C_9H_7N + 2HCl + PdCl_4$. Rote Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 150). — $2C_9H_7N + 2HBr + PdBr_4$. Bräunliche und grünlichschwarze Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 159). Leicht zersetzlich. — $2C_9H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Pleochroitische (gelb und orange) Nadeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 339). Monoklin(?) (SAUER). — $2C_9H_7N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraunrotes Pulver (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 332). — $2C_9H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Bronzefarbene und dunkelrotbraune Nadeln (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 351). — $2C_9H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Kryställchen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 424). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_7N + C_6H_3O_6N_3$. F: 87—88° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 795). Wird durch Lösungsmittel zersetzt. — Verbindung mit 2.4-Dinitro-phenol. Gelbe Nadeln. F: 127° (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 115). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-naphthol-(1) $C_9H_7N + C_{10}H_6O_5N_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (Zers.) (Z., KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 327, 328).

Verbindung $C_{11}H_7N_3$ („Isochinolindicyanid"). *B.* Aus Isochinolin, Bromcyan und Blausäure in Benzol (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 764). — Nadeln (aus Ligroin). F: 137°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Ligroin, leicht in anderen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit Eisessig Isochinolin. Nimmt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol 2 Atome Wasserstoff auf.

Isochinolin-hydroxymethylat, N-Methyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}ON$ = $C_9H_7N(CH_3)\cdot OH$ *(S. 381)*. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Methylamin in siedendem Alkohol auf N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid oder auf die entsprechende freie Base (S. 146) und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Salzsäure (Zincke, Krollpfeiffer, *A.* **408**, 331). — Beim Schütteln des Jodids mit Kalilauge und Benzol erhält man eine Benzol-Lösung von 2-Methyl-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin, das durch Wasser wieder in N-Methyl-isochinoliniumhydroxyd übergeführt wird und mit Pikrinsäure in Benzol N-Methyl-isochinoliniumpikrat liefert (Decker, Kaufmann, *J. pr.* [2] **84**, 425, 432; vgl. a. Tinkler, *Soc.* **101**, 1249). Das Jodid gibt mit Nitromethan und alkoh. Kalilauge eine bei 99° schmelzende Verbindung (Kaufmann, D. R. P. 250154; *C.* **1912** II, 978; *Frdl.* **10**, 1317). Das Jodid liefert mit 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol in siedender Natriumäthylat-Lösung 2-Methyl-1-[6-nitro-3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2-dihydro-isochinolin (Syst. No. 3140) (G. M. Robinson, R. Robinson, *Soc.* **105**, 1459). — Chlorid. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther) (Z., Kr., *A.* **408**, 332). — Jodid $C_{10}H_{10}N\cdot I$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und Chloroform: Hantzsch, *B.* **44**, 1825; in Alkohol: T., *Soc.* **101**, 1249, 1250. Einfluß von Alkali und von Kaliumcyanid auf das Absorptionsspektrum des Jodids: T. — Saures Nitrat $C_{10}H_{10}N\cdot NO_3 + HNO_3$. F: ca. 80° (Zers.) (Krollpfeiffer, Dissert. [Marburg 1914], S. 147). — Chloroplatinat. F: 230° (Z., Kr., *A.* **408**, 332). — Pikrat $C_{10}H_{10}N\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (D., Kau., *J. pr.* [2] **84**, 432). Schwer löslich in Alkohol.

Isochinolin-hydroxyisopropylat, N-Isopropyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON$ = $C_9H_7N(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. — Jodid $C_{12}H_{14}N\cdot I$. *B.* Aus Isochinolin und Isopropyljodid (Wedekind, Ney, *B.* **45**, 1306). Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). Zersetzt sich bei 167—169°.

Isochinolin-hydroxybutylat, N-Butyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON$ = $C_9H_7N(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. *B.* Aus Isochinolin und Butyljodid (Wedekind, Ney, *B.* **45**, 1308). Gelbe Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 109—110°.

Isochinolin-hydroxyisoamylat, N-Isoamyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{14}H_{19}ON$ = $C_9H_7N(OH)\cdot C_5H_{11}$. — Jodid $C_{14}H_{18}N\cdot I$. *B.* Aus Isochinolin und Isoamyljodid (Wedekind, Ney, *B.* **45**, 1309). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 118°.

Isochinolin-hydroxy-n-octylat, N-n-Octyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{25}ON$ = $C_9H_7N(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. — Jodid $C_{17}H_{24}N\cdot I$. *B.* Aus Isochinolin und n-Octyljodid (Wedekind, Ney, *B.* **45**, 1311). Gelbliche Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 83—85°.

Isochinolin-hydroxyphenylat, N-Phenyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{13}ON$ = $C_9H_7N(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Einw. von Anilin und nachfolgende Behandlung mit Salzsäure aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid, aus 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin (s. u.) und aus der Verbindung $C_{30}H_{22}O_{10}N_6$ (S. 145) (Zincke, Weisspfenning, *A.* **396**, 122, 123), aus 2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin (S. 145) (Z., W., *A.* **397**, 271), aus 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin (S. 146) (Z., Krollpfeiffer, *A.* **408**, 331), aus N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumnitrat und aus 2.2'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin] (S. 147) (Z., W., *A.* **397**, 262, 266). — Chlorid $C_{15}H_{12}N\cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln (aus Chloroform oder aus Alkohol + Äther) (Z., W., *A.* **396**, 123). Wird beim Aufbewahren undurchsichtig. Gibt im Vakuum bei 50—60° Krystallwasser ab und färbt sich dabei braun. Gibt mit Alkalien oder Ammoniak einen in verd. Säuren löslichen Niederschlag. — Dichromat $(C_{15}H_{12}N)_2Cr_2O_7$. Hellorangegelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen und sintert bei ca. 195° (Z., W., *A.* **396**, 124). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 183—184° (Z., W., *A.* **396**, 124). — Chloroplatinat $2C_{15}H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 228—229° (Z., W., *A.* **396**, 124). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (Z., W., *A.* **396**, 123).

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd bezw. **2-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{15}H_{11}O_5N_3$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Chlorid entsteht aus Isochinolin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Äther bei gewöhnlicher Temperatur; man erhält die freie Base durch Behandlung des Chlorids mit verd. Ammoniak oder Soda-Lösung (Zincke, Weisspfenning, *A.* **396**, 113, 117). Die freie Base entsteht auch bei der Einw. von Anilin oder p-Toluidin auf das Chlorid in Wasser oder ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur (Z., W., *A.* **396**, 121). — Orangerote Nadeln (aus wäßr. Aceton). Färbt sich gegen 90° dunkel; F: 141—142°. Leicht löslich in Aceton sowie in warmem Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren unter Rückbildung von N-[2.4-Di-

I. N(OH)·C_6H_3(NO2)·NO2

II. CH=CH, CH(OH)—N·C_6H_3(NO2)·NO2

nitro-phenyl]-isochinoliniumsalzen. — Die freie Base geht beim Erwärmen mit Wasser, teilweise auch beim Erwärmen mit Aceton oder Acetanhydrid, in die Verbindung $C_{30}H_{22}O_{10}N_6$ (s. u.) über. Das Chlorid wird durch heiße Natriumnitrit-Lösung, schwerer durch Natriumacetat-Lösung, in Isochinolin und 2.4-Dinitro-phenol gespalten. Das Chlorid gibt bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung Isochinolin und 2.4-Dinitro-phenylmercaptan, in alkoh. Lösung Isochinolin und 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylsulfid. Beim Erwärmen der freien Base mit Methanol entsteht 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin (S. 216); analog verläuft die Einw. von Äthylalkohol und Isobutylalkohol. Das Chlorid liefert mit Anilin oder p-Toluidin in Wasser oder ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur die freie Base. Das Chlorid gibt mit Anilin in kaltem Alkohol die freie Base und eine bei 170° schmelzende gelbe krystallinische Verbindung, in kaltem Methanol eine bei 161° schmelzende gelbe krystallinische Verbindung, die beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure 2.4-Dinitro-anilin und N-Phenyl-isochinoliniumchlorid liefert. Die freie Base gibt bei Einw. von Anilin in siedendem Alkohol und nachfolgender Behandlung mit Salzsäure N-Phenyl-isochinoliniumchlorid und 2.4-Dinitro-anilin und reagiert analog mit p-Toluidin in siedendem Alkohol; das Chlorid gibt mit Anilin in siedendem Alkohol N-Phenyl-isochinoliniumchlorid, 2.4-Dinitro-anilin und 2.4-Dinitro-diphenylamin. Das Chlorid liefert mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 2-[β-(2.4-Dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 43); reagiert analog mit α-Methyl-phenylhydrazin und p-Tolylhydrazin. — Chlorid $C_{15}H_{10}O_4N_3 \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich gegen 130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aceton und Äther. — Perjodid $C_{15}H_{10}O_4N_3 \cdot I + I_2$. Dunkelbraune Nadeln (aus Methanol). — Chloroplatinat $2C_{15}H_{10}O_4N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelb, krystallinisch. F: 222°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_{30}H_{22}O_{10}N_6$. Besitzt vielleicht die nebenstehende Konstitution (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 107). — *B.* Aus 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin (S. 144) beim Erwärmen mit Wasser, in geringerer Menge beim Erhitzen mit Aceton oder Acetanhydrid (Z., W., *A.* **396**, 119). — Dunkelrote, violettschimmernde Krystalle (aus Eisessig oder Acetanhydrid). F: 151°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit starker Salzsäure N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid. Wird durch Methanol oder Alkohol im Rohr bei 100° nicht verändert. Liefert beim Kochen mit Anilin und Alkohol und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure N-Phenyl-isochinoliniumchlorid und 2.4-Dinitro-anilin. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin.

CH=CH
N·$C_6H_3(NO_2)_2$
CH
O·CH(OH)·C_6H_4·CH:CH·NH·$C_6H_3(NO_2)_2$

N-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd bezw. **2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{15}H_{10}O_5N_3Cl$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Die freie Base entsteht neben N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumchlorid aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und Isochinolin in Äther (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 260, 269). — Orangerote Blättchen (aus wäßr. Aceton). Schwärzt sich bei 100°; F: ca. 168° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in siedendem Äther, sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Mineralsäuren und Eisessig unter Bildung von Salzen; wird aus den Salzen durch Alkalien oder Ammoniak wieder abgeschieden. — Die Base gibt beim Erhitzen mit Wasser die Verbindung $C_{30}H_{20}O_{10}N_6Cl_2$ (s. u.). Liefert in Chloroform mit Methanol 2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin (S. 216), mit Alkohol die entsprechende Äthoxyverbindung. Gibt beim Kochen mit Anilin und Alkohol und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure N-Phenyl-isochinoliniumchlorid und 4.6-Dinitro-3-amino-diphenylamin. Liefert mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 2-[β-(5-Chlor-2.4-dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 43). — Chlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat $[C_{15}H_9O_4N_3Cl] \cdot NO_3$. Gelbliche Krystalle (aus verd. Salpetersäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2[C_{15}H_9O_4N_3Cl]Cl + PtCl_4$. Gelblich, krystallinisch. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

I. N(OH)· (NO_2, NO_2, Cl)

II. CH=CH, N·, CH·OH (NO_2, NO_2, Cl)

Verbindung $C_{30}H_{20}O_{10}N_6Cl_2$. Besitzt vielleicht die nebenstehende Konstitution. — *B.* Aus 2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin (s. o.) beim Erhitzen mit Wasser (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 271). — Violettrote Blättchen (aus Eisessig oder Acetanhydrid). F: 168° (Zers.). Fast unlöslich

CH=CH
N·$C_6H_2Cl(NO_2)_2$
CH
O·CH(OH)·C_6H_4·CH:CH·NH·$C_6H_2Cl(NO_2)_2$

in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Acetanhydrid. Löst sich allmählich in konz. Mineralsäuren. Geht beim Auflösen in Eisessig-Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wieder in 2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin über.

N-p-Tolyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{15}ON = C_9H_7N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin (S. 144) durch Einw. von p-Toluidin in siedendem Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 124). — Chlorid $C_{16}H_{14}N\cdot Cl+2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Verwittert an der Luft. — Chloroplatinat. Hellorangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 216—217°.

N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumhydroxyd bezw. **2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{19}H_{13}O_5N_3$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Chlorid entsteht neben dem Salz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1) (s. u.) aus 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin und Isochinolin in Alkohol; die freie Base erhält man aus dem Chlorid durch Einw. von wäßr. Alkalien oder wäßr. Ammoniak, von Anilin in wäßr. Lösung oder besser von wäßr. Soda-Lösung (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 322, 325, 330). — Dunkelbraunes amorphes Pulver. Schmilzt von 165° an, zersetzt sich bei ca. 200°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Benzin. — Die freie Base gibt beim Erhitzen mit Wasser oder Aceton das Salz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1) (s. u.). Beim Ansäuern einer schwach alkalischen Lösung der Base mit Salzsäure erhält man neben dem Chlorid geringe Mengen der Verbindung $C_{38}H_{25}O_9N_6Cl$ (s. u.). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf eine heiße alkoholische Lösung des Chlorids erhält man Isochinolin und das Natriumsalz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1); durch Einw. von Natriumnitrit in kaltem Wasser oder von Natriumacetat in heißem Wasser oder Alkohol entstehen Isochinolin und das N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumsalz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1) (s. u.). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung 2.4-Dinitro-thionaphthol-(1), in alkoh. Lösung Bis-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-sulfid. Beim Einleiten von Ammoniak-Gas in eine Suspension des Chlorids in Benzol erhält man Bis-{2-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-1.2-dihydro-isochinolyl-(1)}-amin (?) (Syst. No. 3395). Beim Kochen der freien Base mit Alkohol oder bei der Einw. von Alkalilauge, Natriumcarbonat, Natriumacetat oder besser Ammoniak auf alkoh. Lösungen des Chlorids bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin (S. 217). Einw. von siedender alkoholischer Methylamin-Lösung auf die freie Base oder das Chlorid und nachfolgende Behandlung mit Salzsäure führt zu N-Methyl-isochinoliniumchlorid und 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1). Mit Dimethylamin in siedendem Alkohol liefert das Chlorid je nach den Mengenverhältnissen 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin oder 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-dimethylamino-1.2-dihydro-isochinolin (Syst. No. 3395). Beim Kochen der freien Base mit Anilin und Alkohol und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure erhält man N-Phenyl-isochinoliniumchlorid und 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1); das Chlorid gibt mit Anilin in wäßr. Lösung die freie Base, in alkoh. Lösung oder ohne Verdünnungsmittel Isochinolin und N-Phenyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1). Beim Behandeln des Chlorids mit Phenylhydrazin in warmem Alkohol entsteht 2-{β-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)-amino]-vinyl}-benzaldehyd-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 43). — Chlorid $C_{19}H_{12}O_4N_3\cdot Cl$. Gelbliche Prismen (aus Methanol, Äther und etwas konz. Salzsäure). Sintert bei ca. 100°, schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Sehr leicht löslich in Methanol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. Die Lösungen sind gelblich. — Nitrat $C_{19}H_{12}O_4N_3\cdot NO_3$. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: ca. 170° (Zers.). Schwer löslich. — Salz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1) $C_9H_7N[C_{10}H_5(NO_2)_2]\cdot O\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* s. o. Entsteht auch durch Einw. von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) auf die freie Base oder auf das Chlorid in alkoh. Lösung (Z., K., *A.* **408**, 324). Rote Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: ca 205° (Zers.).

Verbindung $C_{38}H_{25}O_9N_6Cl$. *B.* Neben überwiegenden Mengen N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid beim Ansäuern einer schwach alkalischen Lösung von 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin (s. o.) mit verd. Salzsäure (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 328). Entsteht auch beim Eintragen von 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin in eine methylalkoholische Lösung von N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid (Z., K., *A.* **408**, 329). — Leuchtend rotes Pulver. F: ca. 110° (Zers.). — Wird durch siedendes Wasser und Alkalien unter Bildung von 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin zersetzt. Liefert mit wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid. Gibt mit methylalkoholischem Ammoniak 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin (S. 217).

N-[4.6-Dinitro-3-oxy-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{11}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen bei der Einw. von Mineralsäuren auf das Betain $C_{15}H_9O_5N_3$ (s. u.); sie werden durch viel Wasser gespalten (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 263). — Chlorid $C_{15}H_{10}O_5N_3 \cdot Cl$. Nadeln. Schwer löslich in Salzsäure. — Nitrat. Nadeln. — Chloroplatinat $2C_{15}H_{10}O_5N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rötlicher, schwer löslicher Niederschlag.

Betain $C_{15}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol und Isochinolin bei 100° (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 263). Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (Z., W., *A.* **397**, 262). Beim Kochen von 2.2'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin] (s. u.) mit 25—30%iger Essigsäure (Z., W., *A.* **397**, 263). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Mineralsäuren N-[4.6-Dinitro-3-oxy-phenyl]-isochinoliniumsalze. Löslich in alkoh. Natronlauge mit roter Farbe, durch Essigsäure unverändert fällbar.

N-[4.6-Dinitro-3-mercapto-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{11}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf das Betain $C_{15}H_9O_4N_3S$ (s. u.) (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 264). — $2C_{15}H_{10}O_4SN_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbener, schwer löslicher Niederschlag.

Betain $C_{15}H_9O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Suspension von N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumnitrat mit Schwefelwasserstoff (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 264). — Dunkelrotes Krystallpulver. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Aceton. — Gibt mit alkoh. Salzsäure N-[4.6-Dinitro-3-mercapto-phenyl]-isochinoliniumchlorid.

N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumhydroxyd bezw. **2.2'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin]** $C_{24}H_{18}O_6N_4$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Chlorid entsteht aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und Isochinolin in Äther; man erhält die freie Base durch Behandlung des Chlorids mit wäßr. Ammoniak oder Soda-Lösung (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 260, 265). — Braunrotes Pulver. Löslich in Aceton und in warmem Chloroform mit roter Farbe. — Bei der Einw. von wäßr. Aceton auf die freie Base entsteht eine dunkelrote, krystallinische Verbindung, die gegen 120° unter Zersetzung schmilzt und sich in Aceton schwer löst. Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf das Chlorid oder durch Erwärmen der freien Base mit 25—30%iger Essigsäure erhält man das Betain $C_{15}H_9O_5N_3$ (s. o.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung des Nitrats entsteht das Betain $C_{15}H_9O_4N_3S$ (s. o.). Beim Erwärmen der freien Base mit Alkohol bildet sich 2.2'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin] (S. 217). Die freie Base und das Nitrat liefern beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure N-Phenyl-isochinoliniumchlorid und 4.6-Dinitro-phenylendiamin-(1.3). Die freie Base und das Chlorid liefern mit Phenylhydrazin in heißem Alkohol N.N'-Bis-[2-phenylhydrazonomethyl-styryl]-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 44). — Chlorid. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Eindampfen der wäßr. Lösung teilweise in Isochinolinhydrochlorid und das Betain $C_{15}H_9O_5N_3$ (s. o.). — Nitrat $C_{24}H_{16}O_4N_4(NO_3)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Methanol und etwas konz. Salpetersäure). Zersetzt sich bei 140—150° unter Bildung des Betains $C_{15}H_9O_5N_3$. Schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat $C_{24}H_{16}O_4N_4Cl_2 + PtCl_4$. Schwach orangegelb. Schmilzt gegen 250°. — Pikrat. Gelber Niederschlag. Schmilzt gegen 225°.

N-Anilino-isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{14}ON_2 = C_9H_7N(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf 2-[β-(2.4-Dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-phenylhydrazon und analoge Verbindungen (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 43, 44) (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 127; **397**, 268, 273; Z., KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 335). — Das Chlorid gibt bei der Einw. von Zinkstaub und Salzsäure Isochinolin (Z., W., *A.* **396**, 129). Bei der Einw. von überschüssigem Alkali auf das Chlorid entstehen eine Pseudobase und eine rotbraune, krystallinische Verbindung $C_{15}H_{12}N_2$, die beim Behandeln mit Salzsäure wieder in das Chlorid übergeht und bei der Einw. von Kaliumcyanid 1-Cyan-isochinolin liefert

(Z., K., *A.* **408**, 336). Das Chlorid liefert mit Kaliumcyanid in Wasser 2-Anilino-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin (Syst. No. 3254) (Z., K., *A.* **408**, 337). — Chlorid $C_{15}H_{13}N_2\cdot Cl + H_2O$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 198—200° (Z., W., *A.* **396**, 128). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, fast unlöslich in Äther. Schmeckt bitter. — Chloroplatinat. Rötlichgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 190° (Zers.) (Z., W.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 151° (Z., W.).

N-Methylanilino-isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{16}ON_2 = C_9H_7N(OH)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf 2-[β-(2.4-Dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-methylphenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 44) (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 130). — Das Chlorid gibt mit wäßr. Alkalien einen farblosen, in verd. Salzsäure löslichen Niederschlag. — Chlorid $C_{16}H_{15}N_2\cdot Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 174°. — Chloroplatinat $2C_{16}H_{15}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbener krystallinischer Niederschlag. F: 185°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 170°.

N-p-Toluidino-isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{16}ON_2 = C_9H_7N(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — Chlorid $C_{16}H_{15}N_2\cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf 2-[β-(2.4-Dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-p-tolylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 155) (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 130). Gelbliche Tafeln.

1-Chlor-isochinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel (*S. 384*). *B.* Neben Isocarbostyril beim Diazotieren von 1-Amino-isochinolin in salzsaurer Lösung und nachfolgenden Kochen mit Wasser (TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, Ж. **50**, 547; *C.* **1923** III, 1023).

2. Stammkerne $C_{10}H_9N$.

1. *2-Phenyl-pyrrol, α-Phenyl-pyrrol* $C_{10}H_9N = \frac{HC\text{——}CH}{HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5}$ (*S. 387*). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 80° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347).

2. *3-Phenyl-pyrrol, β-Phenyl-pyrrol* $C_{10}H_9N = \frac{HC\text{——}C\cdot C_6H_5}{HC\cdot NH\cdot CH}$.

1.3-Diphenyl-pyrrol $C_{16}H_{13}N = \frac{HC\text{——}C\cdot C_6H_5}{HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH}$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-1.3-diphenyl-pyrrol mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 130° (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 376). — Tafeln (aus Alkohol). F: 122—123°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Chloroform. — Die alkoholisch-salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspan dunkelblau.

5-Chlor-1.3-diphenyl-pyrrol $C_{16}H_{12}NCl = \frac{HC\text{——}C\cdot C_6H_5}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH}$. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-$\Delta^2$-pyrrolon-(5) und Phosphortrichlorid im Rohr bei 100° (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 376). — Tafeln (aus Methanol). F: 77—78°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, leicht in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Ligroin. — Liefert mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 130° 1.3-Diphenyl-pyrrol. — Gibt keine Fichtenspan-Reaktion.

3. *2-Methyl-chinolin, α-Methyl-chinolin, Chinaldin* $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (*S. 387*). *B.* Neben Isochinolin beim Erwärmen von Benzalacetonoxim mit Phosphorpentoxyd und Kieselgur (BURSTIN, *M.* **34**, 1443). Neben etwas Tetrahydrochinaldin bei der Reduktion von 2-Nitro-benzalacetondibromid mit Zinkstaub und Eisessig oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HELLER, *B.* **44**, 2111). Neben Tetrahydrochinaldin durch Einw. von Acetaldehyd auf Anilin bei 0° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 5n-Salzsäure auf 100° (JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 338). Chinaldin des Handels enthält Tetrahydrochinaldin (J., E.). — $n_\alpha^{19,5}$: 1,6038; $n_D^{19,5}$: 1,6116 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 220). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. Magnetische Doppelbrechung: Co., M. Einfluß von Chinaldin auf die Löslichkeit und das Drehungsvermögen von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 293, 294. Elektrische Leitfähigkeit von Chinaldin und l-camphocarbonsaurem Chinaldin in Acetophenon: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 567. Einfluß von

Chinaldin auf die Geschwindigkeit der Abspaltung von Kohlendioxyd aus d-Camphocarbonsäure in o-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon bei 80,2°: BR., *Z. El. Ch.* **24**, 288, 290; aus d- und l-3-Brom-campher-carbonsäure-(3) in Acetophenon bei 40°: CR., *Ph. Ch.* **81**, 554.

Chinaldin liefert mit Wasserstoff bei Gegenwart von sehr aktivem Nickel bei 180° Dekahydrochinaldin (S. 36) (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 310). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in Solventnaphtha bei 130° Tetrahydrochinaldin (BAYER & Co., D. R. P. 305347; *C.* **1918** I, 977; *Frdl.* **13**, 312). Geschwindigkeit der Reaktion mit Isoamylbromid in Isoamylalkohol bei 91,5°: LONG, *Soc.* **99**, 2171; mit Allylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 600. Chinaldin gibt mit Aceton im Sonnenlicht eine Verbindung $C_{23}H_{22}N_2$ (s. u.) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **20** I, 884; *B.* **44**, 1562). Beim Belichten eines Gemisches von Chinaldin und Acetophenon entsteht anscheinend 2.2'-Dimethyl-dichinolyl-(6.6') (Syst. No. 3491) (PATERNÒ, *G.* **44** I, 246). Chinaldin liefert mit Phenanthrenchinon im Sonnenlicht Phenanthrenhydrochinon-mono-chinaldyläther (S. 223) (BENRATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] **89**, 266). Gibt bei 160—170° mit Isatin 3-Chinaldylidenoxindol (Syst. No. 3575), mit 5-Brom-isatin die entsprechende Bromverbindung (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 936). Liefert mit 5.7-Dibrom-isatin in siedendem Amylalkohol 5.7-Dibrom-3-chinaldyl-dioxindol (Syst. No. 3635) (K., K., *M.* **33**, 938). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 275.

$C_{10}H_9N + 2HCl$. Schmilzt bei ca. 31°; Chlorwasserstoff-Dampfdruck zwischen 0° und 51°: EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 632. — $C_{10}H_9N + H[Cr(NH_3)_2(HO)(SCN)_3]$. Mikrokrystallinisch. Unlöslich in Wasser (WERNER, *B.* **49**, 1543). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. F: 241° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **52**, 490).

Dimeres Dihydrochinaldin $C_{20}H_{22}N_2 = (C_{10}H_{11}N)_2$ *(S. 390)*. *B.* Zur Bildung bei der Reduktion von Chinaldin mit Zinkstaub und Salzsäure vgl. HELLER, *B.* **44**, 2107. — Siedet fast unzersetzt gegen 330°. Unlöslich in verd. Salzsäure, löst sich in konz. Salzsäure in der Kälte langsam, leichter beim Erwärmen. — Wird durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in siedendem Cumol oder mit Chromsäure in Essigsäure auf dem Wasserbad, in geringem Umfang auch durch Einw. von Luftsauerstoff in Chinaldin übergeführt. Beständig gegen Zinnchlorür in siedender Salzsäure. Gibt mit Brom in Chloroform dimeres(?) Dibromdihydrochinaldin (s. u.). Läßt sich nicht nitrosieren, methylieren und acetylieren; reagiert nur zu einem kleinen Teil mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin. — $C_{20}H_{22}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Färbt sich von 210° an braun; F: ca. 250° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{20}H_{22}N_2 + H_2SO_4$. Blättchen. Färbt sich von 210° an braun, zersetzt sich bei ca. 240°.

Dimeres(?) Dibromdihydrochinaldin $C_{20}H_{18}N_2Br_4 = (C_{10}H_9NBr_2)_2$(?). Gibt in Benzol-Lösung keine Siedepunktserhöhung. — *B.* Aus dimerem Dihydrochinaldin und Brom in warmem Chloroform (HELLER, *B.* **44**, 2109). — Nadeln (aus Toluol). F: 242° (unter Dunkelfärbung). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Toluol. Unlöslich in konz. Salzsäure. — Sehr beständig gegen Reduktionsmittel und gegen alkoh. Kalilauge. Wird durch Methyljodid bei 100° nicht verändert, bei 160° zersetzt.

Verbindung $C_{23}H_{22}N_2$. *B.* Beim Belichten eines Gemisches von Chinaldin und Aceton (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **20** I, 884; *B.* **44**, 1562). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 212°. Unlöslich in Wasser und Petroläther. — $C_{23}H_{22}N_2 + HCl$. Orangerote Krystalle (aus Alkohol). Sublimiert bei 270°. — $C_{23}H_{22}N_2 + 2HCl$. Farblose Nadeln. — $C_{23}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerot, krystallinisch.

Chinaldin-hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$ *(S. 391)*. Die aus dem Jodid durch Behandlung mit Natronlauge erhaltene Base gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender Salzsäure dimeres 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin (S. 128) (HELLER, *B.* **47**, 2896), beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge und nachfolgenden Kochen mit konz. Salzsäure 1-Methyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin (Syst. No. 3189) (VONGERICHTEN, ROTTA, *B.* **44**, 1422). Bei der Umsetzung des Jodids mit 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) bei Gegenwart von Piperidin in siedendem Methanol erhält man [2-Methyl-indol-(3)]-[1-methyl-chinolin-(2)]-dimethincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **85**, 519). — Perchlorat $C_{11}H_{12}N \cdot ClO_4$. Fast farblose Prismen (aus Methanol). F: 154° (K., *J. pr.* [2] **85**, 520). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Chinaldin-hydroxyäthylat $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$ *(S. 391)*. Die aus dem Jodid durch Behandlung mit Natronlauge erhaltene Base gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender Salzsäure dimeres 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldin (S. 129) (HELLER, *B.* **47**, 2897), beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge 1-Benzoyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin-jodäthylat (Syst. No. 3189) (VONGERICHTEN, ROTTA, *B.* **44**, 1421). Das Jodid liefert mit p-Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von Piperidin das 4-Dimethylaminoanil des Chinolin-aldehyd-(2)-jodäthylats (Syst. No. 3185) (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **45**, 1738; K., D. R. P. 243078; *C.* **1912** I, 619; *Frdl.* **10**, 286). {Das Jodid gibt

beim Erwärmen mit 2 Tln. Chinolinjodäthylat und Kalilauge .... Äthylrot .... *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 923)}; Äthylrot entsteht auch bei der Umsetzung von Chinaldinjodäthylat mit 4-Chlor-chinolin-jodäthylat und Kalilauge (K., VONDERWAHL, *B.* **45**, 1417). Das Jodid gibt mit 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat oder 4-Chlor-2-phenyl-chinolin-jodmethylat und alkoh. Kalilauge [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-methyl-2-phenyl-chinolin-(4)]-methincyanin-jodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3495) (K., VOND., *B.* **45**, 1416).

Chinaldin-hydroxypropylat $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$ *(S. 392).* Das Jodid liefert bei Behandlung mit Natronlauge und nachfolgender Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure dimeres 1-Propyl-1.2-dihydro-chinaldin $(C_{13}H_{17}N)_2$ (Prismen aus Ligroin; F: 187°) (HELLER, *B.* **47**, 2897).

8-Chlor-2-methyl-chinolin, 8-Chlor-chinaldin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 393).* *B.* Aus 2-Chlor-anilin, Paraldehyd und Salzsäure bei 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 286237; *C.* **1915** II, 569; *Frdl.* **12**, 238). — F: 68—70°. — Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 200—210° und nachfolgenden Sulfurieren einen grünstichig gelben Wollfarbstoff.

4. ***3-Methyl-chinolin, β-Methyl-chinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 394).* *B.* Bei der Reduktion von β-Oxy-α-methyl-β-[2-nitro-phenyl]-propionaldehyd mit Zinkstaub und Essigsäure (HELLER, *B.* **43**, 1917). — $C_{10}H_9N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 228—230°. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwerer in Alkohol. — $3C_{10}H_9N + 3HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°. — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln (F: 187°); bei der Krystallisation aus Wasser erhält man daneben körnige Krystalle (F: 190°), die beim Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls in die gelben Nadeln (F: 187°) übergehen.

5. ***4-Methyl-chinolin, γ-Methyl-chinolin, Lepidin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 395).* *B.* Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Acetylen und Anilin-Dampf über Aluminiumoxyd bei 360—420° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **47**, 713; *C.* **1916** I, 920).

Hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$ *(S. 396).* Das Jodid gibt mit p-Nitroso-dimethylanilin eine kupferglänzende, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Verbindung (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **45**, 1739). Das Jodid liefert mit 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) bei Gegenwart von Piperidin in siedendem Methanol [2-Methyl-indol-(3)]-[1-methyl-chinolin-(4)]-dimethincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **85**, 521).

3-Chlor-4-methyl-chinolin, 3-Chlor-lepidin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 397).* *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit Methylal, Chloraceton und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, MISNER, *B.* **45**, 1804). — F: 55°.

6. ***5-Methyl-chinolin, ana-Methyl-chinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Methyl-tetrahydrochinolin bei der Reduktion von 2.4-Dichlor-5-methyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1088). Bei der Zinkstaub-Destillation von 2.4-Dioxy-5-methyl-chinolin (G., TH.). Aus 5-Methyl-chinolin-carbonsäure-(8) bei der Destillation mit feuchtem Kalk (v. JAKUBOWSKI, *B.* **43**, 3030). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack. F: 19° (JANTZEN, DECHEMA-Monographie No. 48 [Berlin 1932], S. 135). Kp_{760}: 262,7° (JAN.); Kp_{735}: 253—255° (v. JAK.); Kp_{765}: 264° bis 265° (G., TH.). D_4^{20}: 1,0832; n_D^{20}: 1,62195 (JAN.). Mit Äther und Alkohol mischbar, sehr schwer löslich in Wasser (v. JAK.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure im Rohr bei 150° Chinolin-carbonsäure-(5) (v. JAK.). — Sulfat. F: 148—148,5° (korr.) (JAN.). — $C_{10}H_9N + HCl + HgCl_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (v. JAK.). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hellorangefarbene Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Salzsäure (v. JAK.). — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 210—213° (v. JAK.), 218—219° (G., TH.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (v. JAK.).

Hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I$. *B.* Aus 5-Methyl-chinolin und Methyljodid in Äther (v. JAKUBOWSKI, *B.* **43**, 3031; GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1088). Gelbe Nadeln und Tafeln. F: 197° (G., TH.).

2.4-Dichlor-5-methyl-chinolin $C_{10}H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dioxy-5-methyl-chinolin mit Phosphoroxychlorid (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1087). — Nadeln (aus Eisessig). F: 132°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5-Methyl-chinolin und 5-Methyl-tetrahydrochinolin.

7. ***6-Methyl-chinolin, p-Methyl-chinolin, p-Toluchinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 397)*. *B.* Durch Erhitzen von p-Toluidin-chlorostannat mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 120° (DRUCE, *Chem. N.* **119**, 271). — Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure: HELLER, *B.* **44**, 2115. Beim Erhitzen des Hydrotribromids (s. u.) auf 170—180°, Zufügen von 1 Mol Brom zu dem auf 140° abgekühlten Reaktionsprodukt und nochmaligen Erhitzen auf 170—180° erhält man 6-Dibrommethyl-chinolin und 3.6[1].6[1]-Tribrom-6-methyl-chinolin (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 25). 6-Methyl-chinolin gibt mit Bromcyan und Blausäure in Benzol „p-Toluchinolindicyanid" (s. u.) (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 762). — $C_{10}H_9N+HBr+Br_2$. *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 6-Methyl-chinolin in Chloroform und nachfolgendes Zufügen von Brom (HO., PH., *A.* **396**, 24). Ziegelrotes Krystallpulver. Verhalten beim Erhitzen s. o. — $2C_{10}H_9N+2HCl+SnCl_4$. Tafeln. F: 248° (D.). Löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.

Verbindung $C_{12}H_9N_3$ („p-Toluchinolindicyanid"). *B.* Aus 6-Methyl-chinolin, Bromcyan und Blausäure in Benzol (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 762). — Krystalle (aus Ligroin). F: 96,5°. Löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Nimmt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol 4 Atome Wasserstoff auf. Gibt beim Kochen mit Eisessig 6-Methyl-chinolin. Geht bei Einw. von methylalkoholischem Ammoniak in eine isomere Verbindung $C_{12}H_9N_3$ (Nadeln aus Ligroin; F: 153° bis 154°; löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser) über, die bei der Hydrierung ebenfalls 4 Atome Wasserstoff aufnimmt.

Hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$ *(S. 398)*. *B.* Das Jodid entsteht aus 6-Methyl-chinolin und Methyljodid in siedendem Benzol (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 509) oder in siedendem Äther (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 379). Das Methylsulfat entsteht aus 6-Methyl-chinolin und Dimethylsulfat in Benzol (SPÄTH, *M.* **40**, 122). — Das Jodid gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure 1.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (v. B., AU.).

2-Chlor-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 399)*. *B.* Aus 1.6-Dimethyl-carbostyril und Phosphorpentachlorid ohne Verdünnungsmittel bei 130—135° (SPÄTH, *M.* **40**, 122) oder in Dichlorbenzol bei 140—150° (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 380). — F: 114—115° (SP.). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° 2-Oxy-6-methyl-chinolin (SP.). Liefert mit Natriummethylat-Lösung bei 100° 2-Methoxy-6-methyl-chinolin (SP.).

2-Brom-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.6-Dimethyl-carbostyril und Phosphorpentabromid in p-Dibrombenzol bei 140—150° (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 380). — Prismen (aus Äther). F: 126°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser. Leicht löslich in konz. Salzsäure. Riecht cocosnußartig. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 169°.

6-Dibrommethyl-chinolin $C_{10}H_7NBr_2 = CHBr_2 \cdot C_9H_6N$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Methyl-chinolin-hydrotribromid auf 170—180°, Abkühlen auf 140°, Zufügen von 1 Mol Brom und nochmaliges Erhitzen auf 170—180°, neben 3.6[1].6[1]-Tribrom-6-methyl-chinolin (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 25). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Chinolin-aldehyd-(6). — $2C_{10}H_7NBr_2+2HCl+PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 235°.

3.6[1].6[1]-Tribrom-6-methyl-chinolin, 3-Brom-6-dibrommethyl-chinolin $C_{10}H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 27). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2.3). Gibt beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat und etwas Wasser auf 115° bis 120° 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6).

5-Nitro-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 400)*. *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von 6-Methyl-chinolin vgl. BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1570. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6).

Hydroxymethylat $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_9H_5(NO_2)N(CH_3) \cdot OH$ *(S. 400).*
S. 400, Z. 24 v. u. statt „5-Nitro-6-methyl-carbostyril" lies „5-Nitro-1.6-dimethyl-carbostyril".

8. ***7-Methyl-chinolin, m-Methyl-chinolin, m-Toluchinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 400). B.* In geringer Menge beim Erhitzen von m-Toluidin-chlorostannat mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 120° (DRUCE, *Chem. N.* **119**, 271). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + SnCl_4$. Gelbliche Nadeln. F: 229°. Leicht löslich in Wasser.

9. ***8-Methyl-chinolin, o-Methyl-chinolin, o-Toluchinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 401). B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin-chlorostannat mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 120° (DRUCE, *Chem. N.* **119**, 272). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender Salzsäure dimeres(?) 8-Methyl-dihydrochinolin (s. u.) (HELLER, *B.* **44**, 2114). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln. F: 252° (Zers.) (D.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Wird durch warmes Wasser hydrolysiert.

Dimeres(?) 8-Methyl-dihydrochinolin $(C_{10}H_{11}N)_2$(?). *B.* Bei der Reduktion von 8-Methyl-chinolin mit Zinkstaub in siedender Salzsäure (HELLER, *B.* **44**, 2114). — F: 144°. — Geht bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd wieder in 8-Methyl-chinolin über. — $(C_{10}H_{11}N + HCl)_2$. F: ca. 278°.

Hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$ *(S. 401). B.* Zur Bildung des Jodids aus 8-Methyl-chinolin und Methyljodid vgl. v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 509; FREUND, GAUFF, *Ar.* **256**, 47. Das Methylsulfat entsteht aus 8-Methyl-chinolin und Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (F., G., *Ar.* **256**, 48). — Das Methylsulfat gibt bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden 1.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (F., G.). — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I$. Nadeln (aus Methanol). F: 193° (F., G.). — Methylsulfat $C_{11}H_{12}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. Schuppen (aus Methanol). F: 151° (F., G.).

2-Chlor-8-methyl-chinolin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 402). B.* Aus 1.8-Dimethyl-carbostyril und Phosphorpentachlorid bei ca. 130° (SPÄTH, *M.* **40**, 124). — F: 60—61°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 180° 2-Oxy-8-methyl-chinolin und 2-Methoxy-8-methyl-chinolin.

8-Brommethyl-chinolin $C_{10}H_8NBr = CH_2Br \cdot C_9H_6N$ *(S. 402).* Reagiert nicht mit Magnesium (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 38). Liefert bei Einw. von alkoh. Kalilauge und nachfolgender Oxydation mit Salpetersäure Chinolin-aldehyd-(8).

10. ***1-Methyl-isochinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 403). B.* Aus Acetaminomethyl-phenyl-carbinol beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PICTET, GAMS, *B.* **43**, 2389). — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: ca. 170°. — Dichromat. Rote Prismen. Zersetzt sich gegen 150°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 201,5°. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 206—208°.

11. ***4-Methyl-isochinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 404). B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Casein mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad unter tropfenweisem Zusatz von Methylal und Destillieren des Reaktionsprodukts mit gebranntem Kalk (PICTET, CHOU, *C. r.* **162**, 128; *B.* **49**, 379). — Chloroplatinat. Rote Nadeln (aus Salzsäure). F: 255°. — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton.

3. Stammkerne $C_{11}H_{11}N$.

1. ***2-Methyl-4-phenyl-pyrrol, α-Methyl-β'-phenyl-pyrrol*** $C_{11}H_{11}N = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \text{---} CH \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$.

1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyrrol $C_{12}H_{13}N = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \text{------} CH \\ HC \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) beim Kochen mit Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 368). — Säulen (aus Methanol). F: 56—57°. Sehr leicht löslich in Äther und Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. — Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren. Die alkoh. Lösung wird bei Einw. von Chlorwasserstoff rot.

2-Methyl-1.4-diphenyl-pyrrol $C_{17}H_{15}N$ = $C_6H_5\cdot C$———CH / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol oder 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-benzoyl-pyrrol beim Erwärmen mit ziemlich konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 298). — Tafeln (aus Alkohol). F: 68—69°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und Äther, leicht in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure 2-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-diacetyl-pyrrol. — Die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspan purpurrot bis violett.

2. ***4-Methyl-2-phenyl-pyrrol, β'-Methyl-α-phenyl-pyrrol*** $C_{11}H_{11}N$ = $CH_3\cdot C$———CH / $HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerer Einw. von Acetophenon auf Aminoaceton in Gegenwart von Natronlauge (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 66). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, schwer in Wasser.

3. ***4-Äthyl-chinolin, γ-Äthyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 406)*. *B.* Aus 2-Chlor-4-äthyl-chinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Gegenwart von Kaliumjodid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 543). Neben anderen Produkten beim Behandeln von 4-Cyan-chinolin mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1032). — Kp_{8-9}: 143—145° (korr.) (R., P.). — Nitrat. F: 120° (R., P.).

[Formel: C_2H_5 an C-4 des Chinolins]

2-Chlor-4-äthyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-4-äthyl-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 543). — Prismen (aus Ligroin). F: 76—77°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Gegenwart von Kaliumjodid 4-Äthyl-chinolin.

[Formel: C_2H_5, N, Cl]

4. ***2.3-Dimethyl-chinolin, α.β-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 406)*. *B.* Aus 4-Chlor-2.3-dimethyl-chinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 275° (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 542). — Krystalle (aus Ligroin). F: 69°.

[Formel: CH_3, N, CH_3]

4-Chlor-2.3-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2.3-dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 130—140° (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 541). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 275° 2.3-Dimethyl-chinolin.

[Formel: Cl, CH_3, N, CH_3]

5. ***2.4-Dimethyl-chinolin, α.γ-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 407)*. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure dimeres 2.4-Dimethyl-dihydrochinolin (s. u.) (HELLER, *B.* **47**, 2898). Bei der Kondensation von 2.4-Dimethyl-chinolin mit Chloral erhält man in der Kälte 4-Methyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin, auf dem Wasserbad 4-Methyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-propenyl]-chinolin (F: 124°) (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* **42** I, 519, 521; vgl. KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1330).

[Formel: CH_3, N, CH_3]

Dimeres 2.4-Dimethyl-dihydrochinolin $C_{22}H_{26}N_2$ = $(C_{11}H_{13}N)_2$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (HELLER, *B.* **47**, 2899). — *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinolin durch Erhitzen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (H., *B.* **47**, 2898). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung 2.4-Dimethyl-chinolin.

Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON$ = $(CH_3)_2C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$ *(S. 408)*. — Jodid $C_{12}H_{14}N\cdot I$. Liefert beim Behandeln mit Natronlauge und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und Salzsäure Nadeln vom Schmelzpunkt 252° (dimeres 1.2.4-Trimethyl-dihydrochinolin?) (HELLER, *B.* **47**, 2898).

Hydroxyäthylat $C_{13}H_{17}ON$ = $(CH_3)_2C_9H_5N(C_2H_5)\cdot OH$ *(S. 408)*. — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. Liefert beim Kochen mit 0,5 Mol alkoh. Kalilauge und folgenden Aufbewahren an der Luft [1-Äthyl-2-methyl-chinolin-(4)]-[1-äthyl-4-methyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (Formel I)

I. [Formel: CH_3; N, C_2H_5; :CH·CH:CH·; $N(C_2H_5)\cdot I$; CH_3]   II. [Formel: CH_3; N, C_2H_5; :CH·CH:CH·; CH_3; N, I, C_2H_5]

(Syst. No. 3492) und Bis-[1-äthyl-4-methyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (Formel II) (Syst. No. 3492) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **98**, 223; vgl. MILLS, ODAMS, *Soc.* **125** [1924], 1917).

6. ***2.6-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 408)*. *B.* Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit Säuren, neben 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 338). Das Hydrobromid entsteht aus 8-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erhitzen auf 180—200° (GARROD, J., E., *Soc.* **101**, 1391). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure dimeres 2.6-Dimethyl-dihydrochinolin (s. u.) (HELLER, *B.* **44**, 2112).

Dimeres 2.6-Dimethyl-dihydrochinolin $C_{22}H_{26}N_2 = (C_{11}H_{13}N)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (HELLER, *B.* **44**, 2113). — *B.* Aus 2.6-Dimethyl-chinolin durch Erhitzen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (H., *B.* **44**, 2112). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd oder Chromsäure wird 2.6-Dimethyl-chinolin regeneriert. Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig eine Verbindung $C_{11}H_9NBr_4$ (?) (gelbliche Nadeln; F: 172°). — $C_{22}H_{26}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Bräunt sich gegen 205° und schmilzt unscharf bei weiterem Erhitzen. — Hydrobromid. Nadeln. Bräunt sich gegen 215°; F: gegen 260°. — $C_{22}H_{26}N_2 + H_2SO_4$. Blättchen. Wird gegen 206° braun und schmilzt bei etwa 220° (Zers.).

8-Brom-2.6-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Kochen mit verd. Säuren (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* **101**, 1391). — Tafeln (aus Benzol oder Petroläther). F: 96—97°. — $C_{11}H_{10}NBr + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 150—151°. — $2C_{11}H_{10}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 211—212° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Schwer löslich in Alkohol.

7. ***2.8-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 410)*. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure dimeres 2.8-Dimethyl-dihydrochinolin (s. u.) und wenig 2.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (HELLER, *B.* **44**, 2111).

Dimeres 2.8-Dimethyl-dihydrochinolin $C_{22}H_{26}N_2 = (C_{11}H_{13}N)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (HELLER, *B.* **44**, 2111). — *B.* Aus 2.8-Dimethyl-chinolin beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure (H., *B.* **44**, 2111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217°. Schwer löslich in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Cumol oder mit Chromtrioxyd in Essigsäure 2.8-Dimethyl-chinolin. Bei Einw. von Brom in heißer alkoholischer Lösung erhält man eine Verbindung $C_{11}H_9NBr_4$ (?) (schwefelgelbe Krystalle; F: 171—172°; löslich in heißem Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff) und eine Verbindung $C_{11}H_{10}NBr_2$ (?) (F: 121—122°); Bromierung in Chloroform oder Benzol: H.

8. ***4.6-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 411)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Oxy-4.6-dimethyl-chinolin durch Destillation über Zinkstaub vgl. EWINS, KING, *Soc.* **103**, 106, 110. — Kp_{12}: 140—141°; Kp_{760}: 255—256°. — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 236—237°.

9. ***4.7-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 411)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Oxy-4.7-dimethyl-chinolin durch Destillation über Zinkstaub vgl. EWINS, KING, *Soc.* **103**, 106, 109. — Kp_{15}: 140—141°. — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 224°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig in Alkohol.

10. ***4.8-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 411)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Oxy-4.8-dimethyl-chinolin durch Destillation über Zinkstaub vgl. EWINS, KING, *Soc.* **103**, 107. — Krystalline Masse. F: 54—55°. Kp_{13}: 134—135°; Kp_{758}: 258—259°. — Chloroplatinat. Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 226—227° (Zers.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 216—217°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, löslich in Aceton.

11. ***6.8-Dimethyl-chinolin*** („β-Cytisolidin") $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 411)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Cytisin (Syst. No. 3567) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 225—230° (FREUND, *B.* **37**, 21; EWINS, *Soc.* **103**, 101). Aus 2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom (E.). Bei der Zinkstaub-Destillation von 4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin (SPÄTH, *M.* **40**, 112). Zur Bildung aus asymm. m-Xylidin, Nitrobenzol und Glycerin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure vgl. E. — Kp_{14}: 132—133° (E.); Kp_{747}: 264—266° (SP.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (E.). Beim Erhitzen mit Chlorkalk in Wasser auf dem

Wasserbad entsteht x-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin (SP.). — $C_{11}H_{11}N + HCl$. F: 246° (E.), 250—260° (FR.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 234—235° (E.), 235° (Zers.) (FR.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 224—225° (E.), 226—227° (SP.), 228—229° (FR.).

2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.6.8-Trimethyl-chinolon-(2) bei etwa ³/₄-stdg. Erhitzen mit 1,3 Tln. Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 135—140° (SPÄTH, *M.* **40**, 113). Aus 2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130° (SP., *M.* **40**, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 100° 2-Methoxy-6.8-dimethyl-chinolin, beim Erhitzen auf 180—190° außerdem 2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin.

CH3 N Cl CH3

x-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$. *B.* Aus 6.8-Dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit Chlorkalk-Lösung auf dem Wasserbad (SPÄTH, *M.* **40**, 125). — F: 41—42°. Kp_{14}: 168°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2.x-Dichlor-6.8-dimethyl-chinolin $C_{11}H_9NCl_2$. *B.* Aus 1.6.8-Trimethyl-chinolon-(2) bei 6-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 135—140° (SPÄTH, *M.* **40**, 114). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°.

12. ***Verbindung*** $C_{11}H_{11}N$ ***aus Casein.*** Vgl. darüber PICTET, CHOU, *B.* **49**, 380; *C. r.* **162**, 128.

4. Stammkerne $C_{12}H_{13}N$.

1. ***2-Methyl-4-p-tolyl-pyrrol, α-Methyl-β'-p-tolyl-pyrrol*** $C_{12}H_{13}N$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C$——CH / HC·NH·C·CH_3 (HC=C, C=C).

1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-pyrrol $C_{18}H_{17}N$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C$——CH / HC·$N(C_6H_5)$·C·CH_3. *B.* Aus 1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-3-acetyl-pyrrol oder 1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-pyrrol beim Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 299, 300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin.

2. ***2-Propyl-chinolin, α-Propyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 412*). *B.* Aus 1-Methyl-2-propyl-1.2-dihydro-chinolin bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* **56** [1923], 1356). — Schwach gelbgrünes Öl. Kp_{10}: 130—131°; die Lösung in Salzsäure ist farblos (M., SCH.). — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 163—164° (M., SCH., *B.* **56** [1923], 1356, 1361; vgl. FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 241).

N CH2·C2H5

Hydroxymethylat $C_{13}H_{17}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Propyl-chinolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* **56** [1923], 1357). Das Pikrat bildet sich aus dem Pikrat des 1-Methyl-2-propyl-1.2-dihydro-chinolins bei kurzem Kochen mit Alkohol (M., SCH.). — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. Hellgelbes Krystallpulver. F: 180—181° (M., SCH.), 184° (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 242). Bei wiederholtem Umlösen aus Alkohol entstehen neben viel harzigen Produkten geringe Mengen hellgelber Krystalle vom Schmelzpunkt 146° und gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 266° (M., SCH.). — Pikrat $C_{13}H_{16}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 118° (M., SCH.).

3. ***8-Propyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Propyl-anilin beim Kochen mit Glycerin und Arsensäure in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1223). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: 142°. — Chloroplatinat. Heller Niederschlag. F: 196°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

N CH2·C2H5

Hydroxymethylat $C_{13}H_{17}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. *B.* Aus 8-Propyl-chinolin bei Einw. von Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1223). F: 136°.

4. ***3-Methyl-2-äthyl-chinolin, β-Methyl-α-äthyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, Formel I.

4-Chlor-3-methyl-2-äthyl-chinolin $C_{12}H_{12}NCl$, Formel II. *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-2-äthyl-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 543). — F: 22—23°.

4-Jod-3-methyl-2-äthyl-chinolin $C_{12}H_{12}NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-3-methyl-2-äthyl-chinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Gegenwart von Kaliumjodid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 543). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

5. ***3-Methyl-4-äthyl-chinolin, β-Methyl-γ-äthyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-3-methyl-4-äthyl-chinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 260° (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 545). — Öl. Kp_{27-28}: 172—173°. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 230°. — Pikrat. Nadeln. F: 196—197°.

2-Chlor-3-methyl-4-äthyl-chinolin $C_{12}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-4-äthyl-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 545). — Tafeln (aus Ligroin). F: 72—73°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol.

2-Jod-3-methyl-4-äthyl-chinolin $C_{12}H_{12}NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-3-methyl-4-äthyl-chinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Gegenwart von Kaliumjodid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 545). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

6. ***2.4.6-Trimethyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 414*). Prismen. F: 47—48° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **98**, 227).

Hydroxyäthylat $C_{14}H_{19}ON = (CH_3)_3C_9H_4N(C_2H_5)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{14}H_{18}N\cdot I$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-chinolin beim Kochen mit Äthyljodid (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **98**, 227). Farblose Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol). Wird beim Erhitzen unter Abgabe von Krystallwasser gelb; die wasserfreie Substanz nimmt an der Luft wieder Wasser auf. Schmilzt wasserfrei bei 178—180°.

III. IV.

Liefert beim Kochen mit 0,5 Mol alkoh. Kalilauge und folgenden Durchleiten von Luft in der Hauptsache Bis-[1-äthyl-4.6-dimethyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (Formel III) (Syst. No. 3492) und [1-Äthyl-2.6-dimethyl-chinolin-(4)]-[1-äthyl-4.6-dimethyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (Formel IV) (Syst. No. 3492) (F.; vgl. MILLS, ODAMS, *Soc.* **125** [1924], 1917).

7. ***2.6.8-Trimethyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 415*). *B.* Aus den beiden stereoisomeren 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinen beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Säuren, neben 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 335; vgl. EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1378; vgl. a. v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1472). Neben anderen Produkten bei Einw. von Säuren auf α.γ-Di-[asymm.-m-xylidino]-α-butylen (J., Ev.). — Kp_{760}: 266—267° (J., Ev.). — Hydrochlorid. Prismen. F: 207° (J., Ev.). — Hydrobromid. Prismen. F: 172—173° (J., Ev.). — Hydrojodid. Gelbe Prismen. F: 223—224° (J., Ev.). — $C_{12}H_{13}N + HI + 2I$. Dunkelbraune Nadeln. F: 151—152° (G., J., Ev., *Soc.* **101**, 1394). Sehr schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Braunes Krystallpulver. F: 206—207° (J., Ev.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 121—123° (G., J., Ev.). — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 187—189° (J., Ev.). — d-Camphersulfonat. F: 231° bis 232° (J., Ev.).

8. ***Verbindung*** $C_{12}H_{13}N$ ***aus Casein.*** Vgl. darüber PICTET, CHOU, *B.* **49**, 380; *C. r.* **162**, 128.

5. Stammkerne $C_{13}H_{15}N$.

1. ***2-Isobutyl-chinolin, α-Isobutyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 417)*. *B.* Aus 1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydro-chinolin bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* **58** [1925], 2323). — Gelbliches Öl. Kp_{23}: 157°. — Pikrat. Ziemlich leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Essigester.

$CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$

Hydroxymethylat $C_{14}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{18}N \cdot I$. *B.* Aus 2-Isobutyl-chinolin durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* **58** [1925], 2324). Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Essigester. Die Lösung in Wasser ist farblos; die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind gelb.

2. ***3-Methyl-2-propyl-chinolin, β-Methyl-α-propyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten aus 4-Oxy-3-methyl-2-propyl-chinolin durch Zinkstaub-Destillation im Vakuum (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 544). — Tafeln (aus Ligroin). F: 59°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — $2C_{13}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 228°.

CH_3 ; $CH_2 \cdot C_2H_5$

3. ***4-Methyl-2-propyl-chinolin, γ-Methyl-α-propyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 ; $CH_2 \cdot C_2H_5$

4-Methyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-α.β-dibrom-propyl]-chinolin $C_{13}H_{10}NBr_2Cl_3 = NC_9H_5(CH_3) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CCl_3$. *B.* Aus 4-Methyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-propenyl]-chinolin beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* **42** I, 520). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155°.

4. ***3.4-Diäthyl-chinolin, β.γ-Diäthyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-3.4-diäthyl-chinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig auf 295° (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 546). — Gelbe, dicke Flüssigkeit. Kp_{25}: 177—178°. Flüchtig mit Wasserdampf. — $2C_{13}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 230° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 179°.

C_2H_5 ; C_2H_5

2-Chlor-3.4-diäthyl-chinolin $C_{13}H_{14}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-3.4-diäthyl-chinolin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 546). — Öl. Kp_{24-25}: 203—205°.

C_2H_5 ; C_2H_5 ; Cl

5. ***2.5.6.8-Tetramethyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 419)*. *B.* Aus dem Gemisch der beiden stereoisomeren 4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoline beim Erhitzen auf ca. 160° oder beim Kochen mit Mineralsäuren (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* **101**, 1392). — Tafeln. F: 28°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 244°. — Chloroplatinat. Braunes Krystallpulver. F: 248° (Zers.). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 179°.

CH_3 ; CH_3 ; CH_3 ; CH_3

H. Stammkerne $C_nH_{2n-13}N$.

1. Stammkerne $C_{11}H_9N$.

1. ***2-Phenyl-pyridin, α-Phenyl-pyridin*** $C_{11}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 424)*. *B.* Neben 4-Phenyl-pyridin beim Überleiten von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 360° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **47**, 711; *C.* **1916** I, 921) sowie beim Überleiten von Benzaldehyd mit Acetylen und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 350—420° (TSCH.).

C_6H_5

2. ***4-Phenyl-pyridin, γ-Phenyl-pyridin*** $C_{11}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 424)*. *B.* Neben 2-Phenyl-pyridin beim Überleiten von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 360° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **47**, 711; *C.* **1916** I, 921) sowie beim Überleiten von Benzaldehyd mit Acetylen und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 350—420° (TSCH.). — Absorptionsspektrum des Dampfes sowie von Lösungen: PURVIS, *Soc.* **103**, 2284, 2288.

C_6H_5

2. Stammkerne $C_{12}H_{11}N$.

1. *2-Benzyl-pyridin, α-Benzyl-pyridin* $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 425)*. *B.* Neben 4-Benzyl-pyridin und anderen Produkten beim Erhitzen von Pyridin mit Benzylchlorid in Gegenwart von Kupferpulver auf 250—280° (TSCHITSCHIBABIN, RJUMSCHIN, Ж. **47**, 1300; *C.* **1916** II, 147).

2. *4-Benzyl-pyridin, γ-Benzyl-pyridin* $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 426)*. *B.* Neben 2-Benzyl-pyridin und anderen Produkten beim Erhitzen von Pyridin mit Benzylchlorid und Kupferpulver auf 250—280° (TSCHITSCHIBABIN, RJUMSCHIN, Ж. **47**, 1300; *C.* **1916** II, 147).

3. *2-Methyl-6-phenyl-pyridin, α-Methyl-α'-phenyl-pyridin* $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 426)*. Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° 7-Phenyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin (Syst. No. 3226) (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 679; vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1070).

4. *2.3-Trimethylen-chinolin, α.β-Trimethylen-chinolin* $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Trimethylen-chinolin-carbonsäure-(4) durch Erhitzen (BORSCHE, *A.* **377**, 121). Aus 2-Amino-benzaldehyd und Cyclopentanon in Gegenwart von Alkalilauge (B.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 59—60°. Destilliert unzersetzt. — $C_{12}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 160—162°. — Dichromat. Orangegelbe Prismen (aus Wasser). — $2C_{12}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 235°. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204°.

Hydroxymethylat $C_{13}H_{15}ON = C_{12}H_{11}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{14}N\cdot I$. *B.* Aus 2.3-Trimethylen-chinolin beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad (BORSCHE, *A.* **377**, 121). Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 207°.

3. Stammkerne $C_{13}H_{13}N$.

1. *2-β-Phenäthyl-pyridin, α-Phenyl-β-[α-pyridyl]-äthan, Dihydro-α-stilbazol* $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.

α(oder β)-Chlor-α-phenyl-β-[α-pyridyl]-äthan $C_{13}H_{12}NCl = NC_5H_4\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot C_6H_5$ oder $NC_5H_4\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten aus α-Stilbazol beim Behandeln mit Ozon in stark salzsaurer Lösung (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 99). — $C_{13}H_{12}NCl + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther und Wasser.

2. *2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin* $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 428)*. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 70) bei Einw. von verd. Ammoniak (BAEYER, PICCARD, *A.* **384**, 218). — F: 58—59°. — Pikrat. F: ca. 230°.

1-p-Tolyl-2.6-dimethyl-4-phenyl-pyridiniumhydroxyd $C_{20}H_{21}ON = (CH_3)_2(C_6H_5)C_5H_2N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 70) beim Behandeln mit p-Toluidin in siedendem Alkohol (BAEYER, PICCARD, *A.* **384**, 219). — Perchlorat $C_{20}H_{20}N\cdot ClO_4$. Prismen. F: 205°. — Pikrat. Nadeln. Schwer löslich.

3. *2-[α-Phenyl-propenyl]-pyrrol* $C_{13}H_{13}N = \begin{matrix} HC——CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1-Methyl-2-[α-phenyl-propenyl]-pyrrol $C_{14}H_{15}N = \begin{matrix} HC——CH \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-2-benzoyl-pyrrol beim Kochen mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Destillieren des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck (TRONOW, Ж. **49**, 280; *C.* **1923** III, 775). — Kp_{750}: 281—283°. D_4^{16}: 1,0228. n_D^{16}: 1,5967. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird an der Luft braun.

4. *4-Methyl-2-propenyl-chinolin* $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.

4-Methyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-propenyl]-chinolin $C_{13}H_{10}NCl_3 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CCl_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinolin beim Erwärmen mit Chloral auf dem Wasserbad (SPALLINO, CUOCHIARONI, *G.* **42** I, 519; vgl. KOENIGS,

MENGEL, B. 37, 1330). — Schuppen (aus Alkohol). F: 124° (SP., C.), 126° (K., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroläther und Ligroin (SP., C.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff 4-Methyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-α.β-dibrom-propyl]-chinolin (SP., C.). Beim Erwärmen mit alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht β-[4-Methyl-chinolyl-(2)]-acrylsäure (K., M.; SP., C.). — Hydrochlorid. F: 152° (SP., C.), 154° (K., M.).

5. ***1.2.3.4-Tetrahydro-acridin*** $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 428*). Einw. von Brom: BORSCHE, *A.* 377, 114. Beim Behandeln des Nitrats mit konz. Schwefelsäure erhält man zwei Mononitro-1.2.3.4-tetrahydro-acridine (s. u.). Erhitzt man mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140°, so erhält man 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-sulfonsäure-(8)(?) (Syst. No. 3378), eine bei 248—250° schmelzende 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-monosulfonsäure (Syst. No. 3378) und eine 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-disulfonsäure-(x.x) (Syst. No. 3379). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 160—170° entsteht 1-Benzal-1.2.3.4-tetrahydro-acridin (S. 181). — $C_{13}H_{13}N + HBr + 2Br$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. Spaltet leicht Brom ab. — Sulfat. F: 148°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 213—214°.

7-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin $C_{13}H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BORSCHE, *A.* 377, 115). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Ziemlich schwer löslich. — Der Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute an. — Chloroaurat. Nadeln. F: 208°. — Pikrat. Grünlichgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 194—195°.

5.7-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin $C_{13}H_{11}NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt (BORSCHE, *A.* 377, 117). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol, Äther oder Ligroin). F: 105—107°.

x-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-acridin vom Schmelzpunkt 126—130° $C_{13}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{13}H_{12}N$. *B.* Neben der bei 138—139° schmelzenden Mononitro-Verbindung (s. u.) aus dem Nitrat des 1.2.3.4-Tetrahydro-acridins beim Eintragen in konz. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* 377, 110). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 126—130°.

x-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-acridin vom Schmelzpunkt 138—139° $C_{13}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{13}H_{12}N$. *B.* Neben der bei 126—130° schmelzenden Mononitro-Verbindung (s. o.) aus dem Nitrat des 1.2.3.4-Tetrahydro-acridins beim Eintragen in konz. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* 377, 110). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°.

6. ***1.2.3.4-Tetrahydro-7.8-benzo-chinolin*** („Tetrahydro-α-naphthochinolin") $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 429*). Gibt mit Bromcyan und Pyridin einen Farbstoff (F: 151°), der tannierte Baumwolle grüngrau anfärbt (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] 85, 383). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Dunkle Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130° (SASTRY, *Soc.* 109, 271).

7. ***1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinolin*** („Tetrahydro-β-naphthochinolin") $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 429*). Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139° (SASTRY, *Soc.* 109, 271).

Verbindung $C_{31}H_{30}ON_3 = C_{13}H_{12}N(OH){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot NC_{13}H_{12}$. — Bromid $C_{31}H_{29}N_3\cdot Br$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinolin beim Behandeln mit Bromcyan und Pyridin (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] 85, 383). Rote Blättchen (aus Aceton). F: 223°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] 85, 360. Färbt tannierte Baumwolle blaustichig rot.

4. Stammkerne $C_{14}H_{15}N$.

1. ***2.3-Pentamethylen-chinolin, α.β-Pentamethylen-chinolin*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Pentamethylen-chinolin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen (BORSCHE, *A.* 377, 122). — Nadeln (aus Ligroin). F: 93,5°. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt bei

107—108°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 190—191°. — $C_{14}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 179°. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln. F: 214°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 197°.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{19}ON = C_{14}H_{15}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{18}N\cdot I$. Hellgelbes Krystallpulver. F: 195—196° (BORSCHE, *A.* **377**, 122).

2. ***2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BORSCHE, *A.* **377**, 119). — Tafeln (aus Ligroin). F: 84—85°. — Liefert bei der Destillation über Bleioxyd 2-Methyl-acridin. — Pikrat. Tafeln (aus Methanol). F: 194—195°.

3. ***3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) [dargestellt aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BORSCHE, *A.* **377**, 118). — Tafeln (aus Ligroin). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Ligroin. — Liefert bei der Destillation über Bleioxyd 3-Methyl-acridin. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 176—177°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) beim Erwärmen mit Isatin und wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Erhitzen der entstandenen 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) über den Schmelzpunkt (BORSCHE, *A.* **377**, 118). — F: 72—73°. — Liefert bei der Destillation über Bleioxyd 3-Methyl-acridin.

4. ***2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin, 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin*** („Tetrahydro-β-naphthochinaldin") $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

a) ***Inaktives 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin, dl-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin*** $C_{14}H_{15}N = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\NH\cdot CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (*S. 431*). Prismen (aus Methanol). F: 49—50° (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **107**, 1150). Kp_{15}: 215—216°; Kp_5: 205° bis 207°. Fluoresciert blau, besonders in Alkohol und Benzol. — Läßt sich durch Behandeln mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Ammonium, am besten in heißer schwefelsaurer Lösung, in die optisch aktiven Komponenten spalten; das schwerlösliche α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaure Salz der d-Base scheidet sich aus; die aus dem Filtrat freigemachte Base gibt bei Behandlung mit α-brom-[l-campher]-π-sulfonsaurem Ammonium in siedender schwefelsaurer Lösung das α-Brom-[l-campher]-π-sulfonat der l-Base. — $C_{14}H_{15}N + HBr$. Krystalle (aus Essigester). Schmilzt nicht bis 245°; die Lösungen fluorescieren (G., S., *Soc.* **107**, 1159). — Chloroplatinat. Orangerote Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen (G., S., *Soc.* **107**, 1150). — Pikrat $C_{14}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100° bis 101° (G., S., *Soc.* **107**, 1150).

3-{[dl-2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolyl-(1)]-methylen}-d-campher $C_{25}H_{29}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dl-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin beim Erhitzen mit 3-Oxymethylen-d-campher in Eisessig (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **107**, 1157). — Tafeln (aus Alkohol). F: 182—183°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol. $[\alpha]_{546}^{20}$: +413,2° (Alkohol; c = 0,5), +351,2° (Benzol; c = 0,5). Zeigt in Eisessig Mutarotation; Anfangsdrehung $[\alpha]_{546}^{20}$: +432°; Enddrehung nach 2 Tagen: +415,3° (c = 0,5). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Alkohol das Hydrobromid des dl-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldins und 3-Brom-3-formyl-d-campher.

b) ***Rechtsdrehendes 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin, d-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin*** $C_{14}H_{15}N = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\NH\cdot CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus der dl-Form s. bei dieser. — Prismen (aus Methanol oder Petroläther). F: 54,6° (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **107**, 1155). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_{546}^{20}$: +109° (Alkohol; c = 0,7), +157,0° (Benzol; c = 0,5). — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerotes Krystallpulver. Beginnt bei 200° sich zu zersetzen. Unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{14}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. $[\alpha]_{546}^{20}$: +134,6° (Alkohol; c = 0,5).

N-Benzoylderivat $C_{21}H_{19}ON = C_{10}H_6\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des d-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldins beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **107**, 1156). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. Löslich in Alkohol und Aceton. $[\alpha]_{546}^{20}$: —587,0° (Alkohol; c = 0,36).

c) ***Linksdrehendes 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin, l-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin*** $C_{14}H_{15}N = C_{10}H_6\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{NH\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus der dl-Form s. bei dieser. — Prismen (aus Methanol oder Petroläther). F: 54,6° (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **107**, 1155). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_{546}^{20}$: —108,5° (Alkohol; c = 0,6). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{14}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.). $[\alpha]_{546}^{20}$: +20,6° (Alkohol; c = 0,6). — α-Brom-[l-campher]-π-sulfonat $C_{14}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (vorangehende Zersetzung). $[\alpha]_{546}^{20}$: —134,5° (Alkohol; c = 0,5).

N-Benzoylderivat $C_{21}H_{19}ON = C_{10}H_6\langle{}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des l-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldins beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **107**, 1157). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. $[\alpha]_{546}^{20}$: +587,6° (Alkohol; c = 0,35).

5. Stammkerne $C_{15}H_{17}N$.

1. ***3.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin*** $C_{15}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6.9-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthridin (s. u.) aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon-(3) [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] beim Erhitzen mit Anilin auf 150° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad; die Trennung von 6.9-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthridin erfolgt durch Darstellung des Hydrochlorids, das schwerer löslich ist als das der isomeren Verbindung (BORSCHE, *A.* **377**, 91). Beim Kochen von 2-Amino-acetophenon mit rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (B., *A.* **377**, 95). — Nadeln (aus Petroläther). F: 72—74°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Mineralsäuren mit gelbgrüner Fluorescenz. $[\alpha]_D^{15,4}$: +57,1° (Alkohol; p = 4,8). — Liefert bei der Destillation über glühenden Zinkstaub im Wasserstoffstrom 3.9-Dimethyl-acridin und in geringer Menge 3.9-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin. — Hydrochlorid. Schwer löslich. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 166°. — Dichromat. Ziemlich schwer löslich. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Schmilzt zwischen 213° und 223°. — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. F: 193° (unscharf).

Hydroxymethylat $C_{16}H_{21}ON = (CH_3)_2C_{13}H_{11}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{20}N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233° (BORSCHE, *A.* **377**, 94).

2. ***6.9-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthridin*** $C_{15}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon-(3) [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] beim Erhitzen mit Anilin auf 150° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad; die Trennung von 3.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin erfolgt zunächst durch Darstellung des Hydrochlorids, das leichter löslich ist als das der isomeren Base, dann mit Hilfe des Dichromats, das schwerer löslich ist als das der isomeren Verbindung (BORSCHE, *A.* **377**, 97). — Krystalle (aus Ligroin). F: 78°. Löst sich in Mineralsäuren ohne Fluorescenz. $[\alpha]_D^{15,5}$: +133,7° (Alkohol; p = 4,9). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 6.9-Dimethyl-phenanthridin. — $C_{15}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. — Dichromat. Sehr schwer löslich. — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. F: 208° (Zers.).

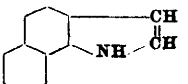
6. 2-n-Nonyl-6-phenyl-pyridin, α-n-Nonyl-α'-phenyl-pyridin $C_{20}H_{27}N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_5\cdot C_5H_3N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$

B. Aus dem Oxim des Cinnamalmethyl-n-nonyl-ketons bei der trocknen Destillation (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1863). — Hellgelbes Öl. Kp_{30}: 165—170°. — $2C_{20}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Nadeln (aus Wasser). F: 201°.

I. Stammkerne $C_nH_{2n-15}N$.

1. Stammkerne $C_{12}H_9N$.



1. *6.7-Benzo-indol* („α-Naphthindol") $C_{12}H_9N$, s. nebenstehende Formel (*S. 432*). F: 173° (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **51**, 1243).

2. *Diphenylenimin, Dibenzopyrrol, Carbazol* $C_{12}H_9N$, s. nebenstehende Formel (*S. 433*). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Anilin mit Wasserstoff auf 800—850° (R. MEYER, TANZEN, *B.* **46**, 3198). Beim Überhitzen von Diphenylamin durch Berührung mit einem rotglühenden Platindraht (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 705). Aus N.N-Diphenyl-hydroxylamin durch Einw. von konz. Schwefelsäure in Eisessig bei —20°, neben 4-Oxy-diphenylamin (WIELAND, MÜLLER, *B.* **46**, 3306). Neben anderen Verbindungen beim Eintragen von N.N-Diphenyl-hydrazin-hydrochlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgenden Reduzieren mit $NaHSO_3$ in der Wärme (MARQUEYROL, MURAOUR, *Bl.* [4] **15**, 514). Beim Eingießen von Diphenyl-2.2'-bis-diazoniumbromid-Lösung in heiße Cuprobromid-Lösung oder beim Diazotieren von 2.2'-Diamino-diphenyl in heißer konzentrierter Bromwasserstoffsäure bezw. Salzsäure in Gegenwart von Cuprobromid bezw. Cuprochlorid (DOBBIE, FOX, GAUGE, *Soc.* **99**, 1618, 1619). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-benztriazol-sulfonsäure-(5) auf 390—400° (SCHWALBE, WOLFF, *B.* **44**, 237). — Zur Darstellung von reinem Carbazol befreit man das käufliche Produkt durch Behandlung mit Solventnaphtha von Phenanthren, durch Behandlung mit 98%iger Schwefelsäure von Anthracen und sublimiert (CLARK, *J. ind. eng. Chem.* **11**, 208; *C.* **1919** IV, 511). — Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 419. Fluorescenz im ultravioletten Licht bei der Temperatur der flüssigen Luft: GOLDSTEIN, *C.* **1911** II, 342, 586. Die nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auftretende Phosphorescenz ist auf Verunreinigungen zurückzuführen (G.). Löslichkeit von Carbazol (g in 100 g Lösungsmittel) in Benzol bei 15,5°: 0,7, bei 30°: 1,0, bei 50°: 5,0; in Toluol bei 15,5°: 0,4, bei 50°: 1,6, bei 100°: 4,8; in Chloroform bei 30°: 0,6, bei 50°: 1,1; in Schwefelkohlenstoff bei 30°: 0,4; in Aceton bei 15,5°: 6,1, bei 30°: 9,7, bei 50°: 62,3; in Tetrachlorkohlenstoff bei 30°: 0,1, bei 50°: 0,3; in Äther bei 15,5°: 2,5, bei 30°: 2,9 (CLARK, *J. ind. eng. Chem.* **11** [1919], 206). Wärmetönung der Auflösung in Benzol: TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **46**, 1881; *C.* **1915** II, 470.

Chemisches Verhalten. Carbazol gibt mit 4 Atomen Brom in Eisessig + Acetanhydrid 3.6-Dibrom-carbazol (LIST, D. R. P. 275833; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 1194; vgl. LINDEMANN, MÜHLHAUS, *B.* **58** [1925], 2372; MCLINTOCK, TUCKER, *Soc.* **1927**, 1215). Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol 10%iger Salpetersäure auf 80—90° (AGFA, D. R. P. 295817; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 249) oder beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in Nitrobenzol bei 10—20° (Höchster Farbw., D. R. P. 294016; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **12**, 909) 3-Nitro-carbazol. Beim Erwärmen von Carbazol mit Schwefelsäure (D: 1,84) bis zur völligen Löslichkeit in Wasser und Alkalien, Abkühlen des Reaktionsgemisches und Zufügen von konz. Salpetersäure und Alkalinitrat entsteht 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol (CASSELLA & Co., D. R. P. 268173; *C.* **1914** I, 201; *Frdl.* **11**, 174). Einw. von Chlorschwefel (S_2Cl_2) auf Carbazol: AGFA, D. R. P. 233520; *C.* **1911** I, 1334; *Frdl.* **10**, 147; H. F., D. R. P. 248583; *C.* **1912** II, 303; *Frdl.* **11**, 502. Carbazol liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Schwefelsäuremonohydrat auf 80—100° unter vermindertem Druck (H. F., D. R. P. 268787; *C.* **1914** I, 311; *Frdl.* **11**, 168), beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) in Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 275795; *C.* **1914** II, 95; *Frdl.* **12**, 148) oder beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol (C. & Co., D. R. P. 260898; *C.* **1913** II, 191; *Frdl.* **11**, 173) Carbazol-sulfonsäure-(3?). Zur Überführung von Carbazol in Disulfonsäuren (BECHHOLD, *B.* **23**, 2144; SCHULTZ, HAUENSTEIN, *J. pr.* [2] **76**, 338) vgl. a. SCHWALBE, WOLFF, *B.* **44**, 236; *Soc.* **99**, 105; BAYER & Co., D. R. P. 224952; *C.* **1910** II, 700; *Frdl.* **10**, 146. Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6) (BAYER & Co., D. R. P. 258298; *C.* **1913** I, 1481; *Frdl.* **11**, 170). Über Bildung einer Aminocarbazol-trisulfonsäure beim Erhitzen von Carbazol mit Hydroxylamin, Ferrosulfat und konz. Schwefelsäure vgl. DE TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 120. Carbazol liefert beim Kochen mit Formaldehyd-Lösung und Kaliumcarbonat in Alkohol N-Oxymethyl-carbazol (LANGE, D. R. P. 256757; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 176). Gibt mit p-Nitroso-phenol in konz. Schwefelsäure unterhalb 30° das Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$ (S. 163) (C. & Co., D. R. P. 218371, 230119; *C.* **1910** I, 783; **1911** I, 360; *Frdl.* **10**, 256, 301). Über Indophenole aus Carbazol und 2-Chlor-4-nitroso-phenol bezw. 2.6-Dibrom-4-nitroso-phenol vgl. C. & Co., D. R. P. 235836; *C.* **1911** II, 241; *Frdl.* **10**, 259. Carbazol wird durch Acetanhydrid bei 98° in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Eisenchlorid leicht in N-Acetyl-carbazol übergeführt;

in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgt bei dieser Temperatur fast gar keine Acetylierung (BÖESEKEN, *R.* **31**, 364). Carbazol-kalium gibt mit Chloressigsäureäthylester [Carbazyl-(9)]-essigsäureäthylester (Höchster Farbw., D. R. P. 255304; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 171). Carbazol gibt mit Phthalsäureanhydrid in starker Schwefelsäure bei 150—180° gelbe Farbstoffe (BASF, D.R.P. 275670; *C.* **1914** II, 100; *Frdl.* **12**, 466). Carbazol-kalium gibt mit Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur Carbazol-N-carbonsäure (C. & Co., D. R. P. 241899; *C.* **1912** I, 299; *Frdl.* **10**, 260), beim Erhitzen unter Druck auf 230° überwiegend Carbazol-carbonsäure-(1) (Syst. No. 3263), beim Erhitzen unter Druck auf 270° überwiegend Carbazol-dicarbonsäure-(x.x) (Syst. No. 3295) (H. F., D. R. P. 263150; *C.* **1913** II, 730; *Frdl.* **11**, 169). Bei gemeinsamer Oxydation von Carbazol und 4-Amino-phenol mit Braunstein in kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht das Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$ (s. u.) (C. & Co., D. R. P. 227323; *C.* **1910** II, 1422; *Frdl.* **10**, 258). Carbazol gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther Carbazol-magnesiumjodid (s. u.) (ODDO, *G.* **41** I, 259). Einw. von Epichlorhydrin bei 250—260°: H. F., D. R. P. 284291; *C.* **1915** II, 110; *Frdl.* **12**, 152. Carbazol gibt mit 5.7-Dibrom-isatinchlorid einen bordeauxroten Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 247321; *C.* **1912** II, 168; *Frdl.* **11**, 313).

Carbazol gibt mit Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff einen grünen Niederschlag (HILPERT, WOLF, *B.* **46**, 2216).

Salze und additionelle Verbindungen. $C_{12}H_9N + HClO_4$. Blätter (HOFMANN, METZLER, LECHER, *B.* **43**, 180). Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird durch Wasser hydrolysiert. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 199,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 796), 204° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **21** II, 164; *G.* **43** II, 95). — Verbindung mit 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol $C_{12}H_9N + C_6H_2O_6N_3Cl$. Dunkelrote Krystalle. Erweicht bei 140°, schmilzt bei 155° (C., V.). — Verbindungen mit 2.4.6-Trinitro-toluol: $C_{12}H_9N + C_7H_5O_6N_3$. Dunkelgelbe Nadeln. Erweicht bei 140°, ist bei 200° noch nicht vollständig geschmolzen (C., V.; vgl. dazu KREMANN, STRZELBA, *M.* **42** [1921], 176; RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111** [1925], 270). — $2C_{12}H_9N + 3C_7H_5O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 160° (C., V.; vgl. indessen RH.).

Carbazol-magnesiumhydroxyd $C_{12}H_9ONMg = C_{12}H_8N\cdot Mg\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Carbazol und Methylmagnesiumjodid in Äther (ODDO, *G.* **41** I, 259) oder aus Carbazol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **46**, 1881; *C.* **1915** II, 470). — Wärmetönung der Zersetzung des Jodids durch Wasser: TSCH., TR. Das Jodid gibt in Gegenwart von Äther mit Acetylchlorid N-Acetyl-carbazol, mit Benzoylchlorid N-Benzoyl-carbazol (O.). Beim Behandeln des Jodids mit Kohlendioxyd in äther. Suspension oder in siedendem Toluol oder Cymol bildet sich Carbazol-N-carbonsäure; erhitzt man das feste Jodid im Kohlendioxyd-Strom auf 265—270°, so erhält man Carbazol-carbonsäure-(1) (O.). Das Jodid gibt mit Chlorameisensäureäthylester in Äther Carbazol-N-carbonsäureäthylester (O.). — Verbindung des Jodids mit Äther $C_{12}H_8N\cdot MgI + C_4H_{10}O$. Amorphes Pulver. Leicht löslich in Benzol und Toluol; wird durch Wasser zersetzt (O.). Färbt sich beim Aufbewahren gelb (O.).

Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$, Formel I oder II. *B.* Aus Carbazol und p-Nitroso-phenol in konz. Schwefelsäure unterhalb 30° (CASSELLA & Co., D.R.P. 218371, 230119; *C.* **1910** I, 783; **1911** I, 360; *Frdl.* **10**, 256, 301). Durch gemeinsame Oxydation von Carbazol und p-Amino-phenol mit Braunstein in kalter konzentrierter Schwefelsäure (C. & Co., D. R. P. 227323; *C.* **1910** II, 1422; *Frdl.* **10**, 258). — Violettblaues Pulver. Leicht löslich in warmem Alkohol mit rotvioletter, in Chloroform, Aceton und Benzol mit fuchsinroter Farbe, unlöslich

I. ·N: :O NH   II. :N· ·OH N

in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalien (C. & Co., D. R. P. 230119). — Gibt bei der Reduktion 3-[4-Oxy-anilino]-carbazol (Syst. No. 3398) (C. & Co., D. R. P. 230119). Liefert in wäßr. Lösung mit Na_2SO_3 oder $NaHSO_3$ das Natriumsalz der [3-(4-Oxy-anilino)-carbazol]-sulfonsäure-(x) (s. u.) (C. & Co., D. R. P. 267335; *C.* **1913** II, 2066; *Frdl.* **11**, 175). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff (Hydronblau R; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1111): C. & Co., D. R. P. 218371, 224590, 224591; *C.* **1910** I, 783; II, 704; *Frdl.* **10**, 301, 303. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kornblumenblau (C. & Co., D. R. P. 230119).

[3-(4-Oxy-anilino)-carbazol]-sulfonsäure-(x) $C_{18}H_{14}O_4N_2S = HO_3S\cdot C_{18}H_{13}ON_2$. *B.* Aus dem Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$ und Na_2SO_3 oder $NaHSO_3$ in wäßr. Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 267335; *C.* **1913** II, 2066; *Frdl.* **11**, 175). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Gibt in saurer und alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln blaue Färbungen. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: C. & Co., D. R. P. 293577; *C.* **1916** II, 534; *Frdl.* **13**, 573. — Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 267335).

Funktionelle Derivate des Carbazols.

N-Methyl-carbazol $C_{13}H_{11}N = C_{12}H_8N\cdot CH_3$ *(S. 436)*. *B.* Aus Carbazol-kalium und Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur (EHRENREICH, *M.* **32**, 1104). Durch Erhitzen von [Carbazyl-(9)]-essigsäure auf 240—250° (Höchster Farbw., D. R. P. 255304; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 171). — Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure bei Siedetemperatur (H. F., D. R. P. 259504; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 172) oder der Lösung in Nitrobenzol mit konz. Salpetersäure bei 10—20° (H. F., D. R. P. 294016; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **12**, 909) entsteht 9-Methyl-3-nitro-carbazol. Gibt mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Benzol 9-Methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol und 9-Methyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol (E.).

N-Äthyl-carbazol $C_{14}H_{13}N = C_{12}H_8N\cdot C_2H_5$ *(S. 436)*. *B.* Aus Carbazol-kalium und Äthyljodid bei Zimmertemperatur (LEVY, *M.* **33**, 178). — Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure bei Siedetemperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 259504; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 172) oder mit 43%iger Salpetersäure bei 10—20° (H. F., D. R. P. 294016; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **12**, 909) erhält man 9-Äthyl-3-nitro-carbazol. Gibt mit Schwefelsäure (D: 1,84) bei 150—160° (CASSELLA & Co., D. R. P. 256718; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 174) oder mit Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol (CA. & Co., D. R. P. 260898; *C.* **1913** II, 191; *Frdl.* **11**, 173) 9-Äthyl-carbazol-sulfonsäure-(3?). Durch Kondensation von N-Äthyl-carbazol mit p-Nitroso-phenol in kalter konzentrierter Schwefelsäure (CA. & Co., D. R. P. 224951; *C.* **1910** II, 699; *Frdl.* **10**, 257) oder durch gemeinsame Oxydation von N-Äthyl-carbazol und p-Amino-phenol mit Chromschwefelsäure (CA. & Co., D. R. P. 227323; *C.* **1910** II, 1422; *Frdl.* **10**, 258) erhält man das Indophenol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3398). N-Äthyl-carbazol gibt mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Nitrobenzol 9-Äthyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol und 9-Äthyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol (COPISAROW, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 884; CA. & Co., D. R. P. 261495; *C.* **1913** II, 396; *Frdl.* **11**, 621); bei der Umsetzung mit symm. Phthalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhält man neben diesen Verbindungen 3.3-Bis-[9-äthyl-carbazyl-(3)]-phthalid(?) (Syst. No. 4558) und 9-Äthyl-3.6-bis-{3-[9-äthyl-carbazyl-(3)]-phthalidyl-(3)}-carbazol(?) (Syst. No. 4681) (Co., W.). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel: CA. & Co., D. R. P. 293578; *C.* **1916** II, 622; *Frdl.* **13**, 570.

$\cdot N:C_6H_4:O$; N ; C_2H_5

N-Propyl-carbazol $C_{15}H_{15}N = C_{12}H_8N\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbazol-kalium und Propyljodid auf dem Wasserbad (LEVY, *M.* **33**, 179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50°. — **Pikrat.** Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

N-Isopropyl-carbazol $C_{15}H_{15}N = C_{12}H_8N\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LEVY, *M.* **33**, 180). — F: 120°. — **Pikrat.** Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

N-Butyl-carbazol $C_{16}H_{17}N = C_{12}H_8N\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LEVY, *M.* **33**, 180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°. — **Pikrat.** Rubinrote Nadeln. F: 89°.

N-sek.-Butyl-carbazol $C_{16}H_{17}N = C_{12}H_8N\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LEVY, *M.* **33**, 181). — Öl. — **Pikrat** $C_{16}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 64°.

N-Isobutyl-carbazol $C_{16}H_{17}N = C_{12}H_8N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LEVY, *M.* **33**, 181). — Öl. — **Pikrat** $C_{16}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellrote Nadeln. F: 177°.

N-sek.-n-Amyl-carbazol $C_{17}H_{19}N = C_{12}H_8N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LEVY, *M.* **33**, 182). — Öl. — **Pikrat** $C_{17}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 93°.

N-Isoamyl-carbazol $C_{17}H_{19}N = C_{12}H_8N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LEVY, *M.* **33**, 181). — Öl. — **Pikrat** $C_{17}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 85°.

N-Allyl-carbazol $C_{15}H_{13}N = C_{12}H_8N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Carbazol-kalium und Allyljodid bei Zimmertemperatur (LEVY, *M.* **33**, 182). — Rhomben (aus Alkohol). F: 56°. — **Pikrat.** Rote Nadeln. F: 86°.

N-Phenyl-carbazol $C_{18}H_{13}N = C_{12}H_8N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Carbazol-kalium mit Brombenzol und etwas Kupferpulver im Autoklaven auf 180—220° (CASSELLA & Co., D. R. P. 224951; *C.* **1910** II, 699; *Frdl.* **10**, 257). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82—84°

(C. & Co.). — Beim Behandeln einer Lösung in Nitrobenzol mit konz. Salpetersäure bei 10° bis 20° entsteht 9-Phenyl-3-nitro-carbazol (Höchster Farbw., D. R. P. 294016; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **12**, 909).

N-Benzyl-carbazol $C_{19}H_{15}N = C_{12}H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbazol-kalium und Benzylchlorid bei Zimmertemperatur (LEVY, *M.* **33**, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (L.), 118—120° (CASSELLA & Co., D. R. P. 224951; *C.* **1910** II, 699; *Frdl.* **10**, 257). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol (C. & Co.). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel: C. & Co., D. R. P. 293578; *C.* **1916** II, 622; *Frdl.* **13**, 570. — Pikrat. Rote Nadeln. F: 105° (L.).

N-Triphenylmethyl-carbazol $C_{31}H_{23}N = C_{12}H_8N \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Carbazol-kalium und Triphenylchlormethan in siedendem Benzol (LEVY, *M.* **33**, 183). — Rhomben (aus Toluol). F: 245°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

N-Oxymethyl-carbazol $C_{13}H_{11}ON = C_{12}H_8N \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Carbazol und Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Alkohol (LANGE, D. R. P. 256757; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 176). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128° (Zers.). — Geht bei Einw. von Mineralsäuren in 3.3'-Methylen-di-carbazol (Syst. No. 3495) über.

N-Acetyl-carbazol $C_{14}H_{11}ON = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 436)*. *B.* Aus Carbazol und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Eisenchlorid bei 98° (BÖESEKEN, *R.* **31**, 364). Durch Einw. von Acetylchlorid auf Carbazol-magnesiumjodid (S. 163) in siedendem Äther (ODDO, *G.* **41** I, 265). — Krystalle (aus Petroläther). F: 76° (B.). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel: CASSELLA & Co., D. R. P. 293578; *C.* **1916** II, 622; *Frdl.* **13**, 570.

N-Propionyl-carbazol $C_{15}H_{13}ON = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbazol-magnesiumjodid (S. 163) und Propionylchlorid in Äther auf dem Wasserbad (ODDO, *G.* **44** I, 485). — Nadeln (aus Benzin). F: 90°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Petroläther. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,46) 9-Propionyl-3-nitro-carbazol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Pikrat $C_{15}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 140°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol und Benzol.

N-Pelargonyl-carbazol $C_{21}H_{25}ON = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbazol-kalium und Pelargonsäurechlorid bei gewöhnlicher Temperatur (COPISAROW, *Soc.* **113**, 818). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72—73°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit hochsiedenden Lösungsmitteln den Säurerest ab.

N-Palmityl-carbazol $C_{28}H_{39}ON = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbazol-kalium und Palmitylchlorid bei 75° (COPISAROW, *Soc.* **113**, 819). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91°. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts unter Bildung von Carbazol.

N-Benzoyl-carbazol $C_{19}H_{13}ON = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 437)*. *B.* Aus Carbazol-magnesiumjodid (S. 163) und Benzoylchlorid in Äther auf dem Wasserbad (ODDO, *G.* **41** I, 266). — F: 98°.

N.N'-Oxalyl-di-carbazol, N.N; N'.N'-Bis-diphenylen-oxamid $C_{26}H_{16}O_2N_2 = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot CO \cdot NC_{12}H_8$. *B.* Aus Carbazol-kalium und Oxalylchlorid (COPISAROW, *Soc.* **113**, 819). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Schwefelkohlenstoff). F: 265—266°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Pyridin, leichter in Essigester, Eisessig, Benzol und Aceton.

Carbazol-N-carbonsäure, N.N-Diphenylen-carbamidsäure $C_{13}H_9O_2N = C_{12}H_8N \cdot CO_2H$. Vgl. darüber ODDO, *G.* **41** I, 261; CASSELLA & Co., D.R.P. 241899; *C.* **1912** I, 299; *Frdl.* **10**, 260.

Carbazol-N-carbonsäureäthylester, N.N-Diphenylen-carbamidsäureäthylester $C_{15}H_{13}O_2N = C_{12}H_8N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbazol-magnesiumjodid (S. 163) und Chlorameisensäureäthylester in Äther auf dem Wasserbad (ODDO, *G.* **41** I, 264). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77,5°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder Ammoniak in Carbazol, Kohlendioxyd und Äthylalkohol gespalten.

N.N'-Carbonyl-di-carbazol, N.N; N'.N'-Bis-diphenylen-harnstoff $C_{25}H_{16}ON_2 = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot NC_{12}H_8$. *B.* Beim Überleiten von Phosgen über Carbazol-kalium bei 150° bis 160° (COPISAROW, *Soc.* **113**, 819). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181—183°.

[Carbazyl-(9)]-essigsäure, N.N-Diphenylen-glycin $C_{14}H_{11}O_2N = C_{12}H_8N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit 35⁰/₀iger Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 255304; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 171). — Blättchen (aus Essigester). F: 215°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, löslich in Alkohol, Chloroform und Xylol. — Gibt beim Erhitzen auf 240—250° N-Methyl-carbazol.

Äthylester $C_{16}H_{15}O_2N = C_{12}H_8N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbazol-kalium und Chloressigsäureäthylester bei Siedetemperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 255304; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 171). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N-Phenoxyacetyl-carbazol $C_{20}H_{15}O_2N = C_{12}H_8N\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbazolkalium und Phenoxyessigsäurechlorid (Copisarow, *Soc.* **113**, 818). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 121—122° unter Rückbildung von Carbazol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Salpetersäure eine grüne Färbung.

N-p-Toluolsulfonyl-carbazol $C_{19}H_{15}O_2NS = C_{12}H_8N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Carbazol-kalium mit p-Toluolsulfochlorid und etwas Kupferpulver auf 180—220° (Cassella & Co., D. R. P. 224951; *C.* **1910** II, 699; *Frdl.* **10**, 257). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°.

N-Nitroso-carbazol $C_{12}H_8ON_2 = C_{12}H_8N\cdot NO$ *(S. 437)*. *B.* Man fügt gesättigte wäßrige Natriumnitrit-Lösung zu einer warmen Lösung von Carbazol in Eisessig (Wieland, Süsser, *A.* **392**, 182). — F: 82,5° (W., Lecher, *A.* **392**, 168), 82° (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 78). Leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin (B.). — Gibt beim Kochen mit Xylol Carbazol und 3-Nitro-carbazol (W., L.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Äther N-Amino-carbazol (W., S.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Carbazol und Diphenylamin (W., Roseeu, *B.* **48**, 1121). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Salpetersäure blau; die gelbe Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von alkoh. Kalilauge blaßrosa (B.).

N-Amino-carbazol, N.N-Diphenylen-hydrazin $C_{12}H_{10}N_2 = C_{12}H_8N\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von N-Nitroso-carbazol mit Zinkstaub und Eisessig in feuchtem Äther in der Kälte (Wieland, Süsser, *A.* **392**, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147° (Zers.) (W., S.), 151° (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 78). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (W., S.). — Gibt bei der Oxydation mit unterchloriger Säure 1.1;4.4-Bis-diphenylen-tetrazen-(2) (S. 167) (W., S.). — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure hellgrün (B.).

N-Benzalamino-carbazol, Benzaldehyd-diphenylenhydrazon $C_{19}H_{14}N_2 = C_{12}H_8N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und Benzaldehyd in warmem Alkohol (Wieland, Süsser, *A.* **392**, 184). — Nadeln. F: 137°.

N-[2-Nitro-benzalamino]-carbazol, 2-Nitro-benzaldehyd-diphenylenhydrazon $C_{19}H_{13}O_2N_3 = C_{12}H_8N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und 2-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Eisessig in warmem Alkohol (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 80). — Rotgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 149°. Leicht löslich in heißem Toluol, Chloroform, Eisessig und Essigester, schwer in Alkohol. — Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen farblos, bei Zusatz von Salpetersäure erst grün, dann gelb und gibt beim Überschichten mit Eisenchlorid-Lösung einen grünen Ring.

Acetophenon-diphenylenhydrazon $C_{20}H_{16}N_2 = C_{12}H_8N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und Acetophenon in wenig Eisessig (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 84). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von Salpetersäure erst farblos, dann rot.

N-Cinnamalamino-carbazol, Zimtaldehyd-diphenylenhydrazon $C_{21}H_{16}N_2 = C_{12}H_8N\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und Zimtaldehyd in heißem Alkohol (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 83). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig), gelbbraune Prismen (aus Toluol + Ligroin). F: 131°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Ligroin. — Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von Salpetersäure fahl gelbbraun.

N-Salicylalamino-carbazol, Salicylaldehyd-diphenylenhydrazon $C_{19}H_{14}ON_2 = C_{12}H_8N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und Salicylaldehyd in siedendem Alkohol (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in heißem Toluol, Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol; die Lösungen sind gelb. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

N-[2-Methoxy-benzalamino]-carbazol, 2-Methoxy-benzaldehyd-diphenylenhydrazon $C_{20}H_{16}ON_2 = C_{12}H_8N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und

2-Methoxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 81). — Nadeln (aus Eisessig). F: 147—148°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Aceton und Essigester mit gelber Farbe, sehr schwer in Alkohol und Ligroin. — Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Dichromat grün.

N-[3-Oxy-benzalamino]-carbazol, 3-Oxy-benzaldehyd-diphenylenhydrazon $C_{19}H_{14}ON_2 = C_{12}H_8N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und 3-Oxy-benzaldehyd bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure in Alkohol (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 82). — Hellgraue Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Ligroin. — Färbt sich an der Luft dunkler. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

N-[4-Oxy-benzalamino]-carbazol, 4-Oxy-benzaldehyd-diphenylenhydrazon $C_{19}H_{14}ON_2 = C_{12}H_8N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und 4-Oxy-benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Eisessig in warmem Alkohol (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 82). — Hellgraue Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 189°. Sehr leicht löslich in Essigester und Aceton, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Dichromat oder Eisenchlorid grün, auf Zusatz von etwas Salpetersäure vorübergehend violett.

N-Vanillalamino-carbazol, Vanillin-diphenylenhydrazon $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_{12}H_8N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und Vanillin bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure in heißem Alkohol (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Sehr leicht löslich in Essigester, Äther, Aceton, Chloroform und Toluol, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure dunkelgrün.

N-Acetamino-carbazol, N'-Acetyl-N.N-diphenylen-hydrazin $C_{14}H_{12}ON_2 = C_{12}H_8N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-Amino-carbazol mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure oder Acetanhydrid (Blom, *J. pr.* [2] **94**, 79). — Nadeln (aus Alkohol). F: 247°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Eisenchlorid oder Dichromat grün.

1.1;4.4-Bis-diphenylen-tetrazen-(2), Di-carbazyl-(9)-diimid, N.N'-Azocarbazol („Dibiphenylentetrazen") $C_{24}H_{16}N_4 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>N\cdot N:N\cdot N<\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Durch Zufügen von Natriumhypochlorit-Lösung zu einer mit 1n-Salzsäure unterschichteten ätherischen Lösung von N-Amino-carbazol unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (Wieland, Süsser, *A.* **392**, 184). — Gelblichgrüne Tafeln (aus Xylol). Zersetzt sich bei 216°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Chlorwasserstoff-Gas in siedendem Toluol nicht verändert. Entwickelt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder mit Brom in Chloroform oder beim Kochen mit Xylol unter Zusatz von Kupferpulver Stickstoff.

Substitutionsprodukte des Carbazols.

3-Chlor-carbazol $C_{12}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 437)*. Liefert mit ca. 10%iger Salpetersäure bei 80—85° 6-Chlor-3-nitro-carbazol (Agfa, D. R. P. 295817; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 249). Gibt mit p-Nitroso-phenol in kalter konzentrierter Schwefelsäure ein dunkelblaues Indophenol, das bei der Reduktion 6-Chlor-3-[4-oxy-anilino]-carbazol (Syst. No. 3398) liefert (Cassella & Co., D. R. P. 235836; *C.* **1911** II, 241; *Frdl.* **10**, 259). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und 90%iger Schwefelsäure einen rötlichgelben Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 275670; *C.* **1914** II, 100; *Frdl.* **12**, 466).

3.6-Dichlor-carbazol $C_{12}H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 438)*. Liefert mit 1 Mol konz. Salpetersäure in Eisessig oder Nitrobenzol 3.6-Dichlor-1(?)-nitro-carbazol (List, D. R. P. 275833; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 1194; Höchster Farbw., D. R. P. 294016; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **12**, 909), mit 2 Mol konz. Salpetersäure in heißem Eisessig 3.6-Dichlor-1.8(?)-dinitro-carbazol (L.). Gibt mit Phthalsäureanhydrid in 80%iger Schwefelsäure bei 150° ein verküpbares Kondensationsprodukt (orangerote Nadeln aus Trichlorbenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe) (BASF, D. R. P. 275670; *C.* **1914** II, 100; *Frdl.* **12**, 466).

3.6-Dibrom-carbazol $C_{12}H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 439)*. *B.* Aus Carbazol und 4 Atomen Brom in Eisessig + Acetanhydrid (List, D. R. P. 275833; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 1194; vgl. Lindemann, Mühlhaus, *B.* **58** [1925], 2372; McLintock, Tucker, *Soc.* **1927**, 1216). — Liefert in Eisessig mit 1 Mol konz. Salpetersäure 3.6-Dibrom-1(?)-nitro-carbazol, mit 2 Mol konz. Salpetersäure in der Wärme 3.6-Dibrom-1.8(?)-dinitro-carbazol (List).

3-Nitro-carbazol $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 440)*. *B.* Durch Erwärmen von Carbazol mit 2 Mol 10%iger Salpetersäure auf 80—90° (AGFA, D. R. P. 295817; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 249). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Carbazol in Nitrobenzol bei 10—20° (Höchster Farbw., D. R. P. 294016; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **12**, 909). Neben Carbazol beim Kochen von N-Nitroso-carbazol mit Xylol (WIELAND, LECHER, *A.* **392**, 168). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 210° (W., L.), 206° (H. F.). — Gibt mit Chlorsulfonsäure oder konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure in Nitrobenzol 6-Nitro-carbazol-sulfonsäure-(3)(?) (H. F., D. R. P. 291023; *C.* **1916** I, 777; *Frdl.* **12**, 148). — Löst sich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe (W., L.).

9-Methyl-3-nitro-carbazol $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{12}H_7N\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-carbazol durch Behandeln der Lösung in Benzol mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure bei Siedetemperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 259504; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 172) oder durch Behandeln der Lösung in Nitrobenzol mit konz. Salpetersäure bei 10—20° (H. F., D. R. P. 294016; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **12**, 909). — F: 173° (LINDEMANN, *B.* **57** [1924], 557).

9-Äthyl-3-nitro-carbazol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{12}H_7N\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von N-Äthyl-carbazol in Benzol mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure bei Siedetemperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 259504; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 172) oder mit 43%iger Salpetersäure bei 10—20° (H. F., D. R. P. 294016; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **12**, 909). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (H. F., D. R. P. 259504; LINDEMANN, *B.* **57** [1924], 558).

9-Phenyl-3-nitro-carbazol $C_{18}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{12}H_7N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von N-Phenyl-carbazol in Nitrobenzol mit konz. Salpetersäure bei 10—20° (Höchster Farbw., D. R. P. 294016; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **12**, 909). — Hellgelbe Krystalle (aus Xylol). F: 130—132°.

9-Propionyl-3-nitro-carbazol $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{12}H_7N\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Propionyl-carbazol und Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig (ODDO, *G.* **44** I, 486). — Nadeln (aus Toluol). F: 233°. Löslich in Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol, sehr schwer löslich in Petroläther.

6-Chlor-3-nitro-carbazol $C_{12}H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 440)*. *B.* Durch Erwärmen von 3-Chlor-carbazol mit ca. 10%iger Salpetersäure auf 80—85° (AGFA, D. R. P. 295817; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 249).

3.6-Dichlor-1(?)-nitro-carbazol $C_{12}H_6O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 1,7 Tln. Sulfurylchlorid auf 1 Tl. Carbazol in Eisessig oder Nitrobenzol und Behandlung des entstandenen 3.6-Dichlor-carbazols mit 1 Mol konz. Salpetersäure (LIST, D. R. P. 275833; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 1194; Höchster Farbw., D. R. P. 294016; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **12**, 909). — Krystalle (aus Xylol). F: 220—225° (L.), 219—222° (H. F.).

3.6-Dibrom-1(?)-nitro-carbazol $C_{12}H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromierung von Carbazol mit 2 Mol Brom in Eisessig + Acetanhydrid und Behandlung des entstandenen 3.6-Dibrom-carbazols mit konz. Salpetersäure (LIST, D. R. P. 275833; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 1194). — Krystalle (aus Pyridin). Schmilzt oberhalb 290°.

3.6-Dichlor-1.8(?)-dinitro-carbazol $C_{12}H_5O_4N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von Carbazol mit 1,7 Tln. Sulfurylchlorid in Eisessig + Acetanhydrid und Nitrierung des entstandenen 3.6-Dichlor-carbazols mit Salpetersäure (D: 1,51) bei 110—115° (LIST, D. R. P. 275833; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 1194). — Krystalle (aus Xylol). F: 258—260°.

3.6-Dibrom-1.8(?)-dinitro-carbazol $C_{12}H_5O_4N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von Carbazol mit 2 Mol Brom in Eisessig + Acetanhydrid und Nitrierung des entstandenen 3.6-Dibrom-carbazols mit 2 Mol konz. Salpetersäure (LIST, D. R. P. 275833; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 1194). — Krystalle (aus Pyridin). Schmilzt oberhalb 290°.

1.3.6.8-Tetranitro-carbazol $C_{12}H_5O_8N_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 441)*. *B.* Durch Erhitzen von 3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 140° bis 150° (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* **50**, 608). Durch Erwärmen von Carbazol mit 6 Tln. Schwefelsäure (D: 1,84) bis zur völligen Löslichkeit in Wasser und Alkalien, Abkühlen des Reaktionsgemisches und Zufügen von konz. Salpetersäure und Kaliumnitrat oder Natriumnitrat (CASSELLA & Co., D. R. P. 268173; *C.* **1914** I, 201;

Frdl. **11**, 174). — Rotbraune Prismen (aus Eisessig) (B., SCH.); hellgelbe Tafeln mit Krystall-Lösungsmittel (aus Nitrobenzol) (C. & Co.). F: 285° (B., SCH.). — Löst sich in alkoh. Alkalilaugen beim Erwärmen mit gelber Farbe (B., SCH.).

2. Stammkerne $C_{13}H_{11}N$.

1. ***2-Styryl-pyridin, α-Phenyl-β-[α-pyridyl]-äthylen, α-Stilbazol*** $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 441)*. *B.* Zur Bildung aus α-Picolin und Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid vgl. HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 95. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 91° (H., L.). Kp_{14}: 194° (H., L.). — Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff ein festes Ozonid, das durch verd. Salzsäure in Benzaldehyd, α-Pyridinaldehyd, Benzoesäure und Picolinsäure gespalten wird (H., L.; vgl. L., *B.* **47**, 808); beim Ozonisieren in konz. Salzsäure entsteht außerdem α(oder β)-Chlor-α-phenyl-β-[α-pyridyl]-äthan (S. 158) (H., L.).

2. ***9.10-Dihydro-acridin,*** Acridan, „Carbazin" $C_{13}H_{11}N = C_6H_4{<}^{CH_2}_{NH}{>}C_6H_4$ *(S. 443)*. *B.* Beim Erwärmen von Acridin mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLL, *M.* **39**, 238). — Lösungswärme in Benzol: TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **46**, 1887; *C.* **1915** II, 540. — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit 78%iger Schwefelsäure auf 100° Acridin (BOES, *C.* **1915** II, 711). Wärmetönung bei der Zersetzung von Dihydroacridin-magnesiumjodid (aus Dihydroacridin und Propylmagnesiumjodid in Benzol) mit Wasser: TSCH., TR.

3. ***1-Methyl-carbazol*** $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 445)*. Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und 85%iger Schwefelsäure auf 190—195°: BASF, D. R. P. 275670; *C.* **1914** II, 100; *Frdl.* **12**, 467.

3. Stammkerne $C_{14}H_{13}N$.

1. ***α.β-Diphenyl-äthylenimin*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5\cdot HC{<}_{NH}{>}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α'-Chlor-α-amino-dibenzyls (Ergw. Bd. XI/XII, S. 550) durch Erhitzen mit überschüssigem wasserfreiem Hydrazin, durch Einw. der berechneten Menge Hydrazinhydrat in Alkohol oder durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 295). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 83°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Eindampfen mit verd. Salzsäure sowie bei Einw. von gasförmigem Chlorwasserstoff in Äther das Ausgangsmaterial zurück.

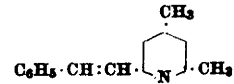
2. ***9-Methyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_4{<}^{CH(CH_3)}_{NH}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 9-Methyl-acridin mit Natriumamalgam und Alkohol (SASTRY, *Soc.* **109**, 272). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126°. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°.

9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin $C_{15}H_{15}N = C_6H_4{<}^{CH(CH_3)}_{N(CH_3)}{>}C_6H_4$ *(S. 448)*. *B.* Aus 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9) durch Erhitzen auf 160° oder längeres Kochen mit Wasser; entsteht daher auch als Hauptprodukt bei der Verseifung ihres Nitrils (9.10-Dimethyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin) mit alkoh. Kalilauge bei 160—170° (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **44**, 2058). — F: 137°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

10-Acetyl-9-methyl-9.10-dihydro-acridin $C_{16}H_{15}ON = C_6H_4{<}^{CH(CH_3)}_{N(CO\cdot CH_3)}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 9-Methyl-9.10-dihydro-acridin mit Acetanhydrid (SASTRY, *Soc.* **109**, 272). — Krystalle (aus Essigester). F: 162°.

4. Stammkerne $C_{15}H_{15}N$.

1. ***2.4-Dimethyl-6-styryl-pyridin, α-Phenyl-β-[4.6-dimethyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4.6-Dimethyl-α-stilbazol*** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 450)*. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trimethyl-pyridin mit Benzaldehyd (v. WALTHER, WEINHAGEN,



J. pr. [2] **96**, 56). — Basisch riechendes Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar. Löslich in Äther. — $C_{15}H_{15}N + HCl + HgCl_2$. Grünliche Krystalle (aus Wasser). F: 226°. — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver. F: 236—238°.

2. ***2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{15}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{NH\cdot CH\cdot C_6H_5}$.

1-Methyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{17}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{N(CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5}$ *(S. 450)*. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat mit Zinkstaub, Salzsäure und Natriumchlorid (HELLER, *B.* **47**, 2899). — Schwach bläulich fluorescierende Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 102—103° (H.; MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* **58** [1925], 2321 Anm. 5). Leicht löslich in 23%iger Salzsäure (H.). — Die salzsaure Lösung gibt mit Natriumnitrit eine blutrote Färbung (H.).

3. ***3.9-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 3.9-Dimethylacridin bei der Destillation von 3.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydroacridin über glühenden Zinkstaub im Wasserstoffstrom (BORSCHE, *A.* **377**, 96). — Blättchen (aus Alkohol). F: 165—166°.

CH(CH₃) · CH₃ · NH

4. ***2.3.3-Trimethyl-6.7-benzo-indolenin*** („α.β.β-Trimethyl-α-naphthindolenin") bezw. ***3.3-Dimethyl-2-methylen-2.3-dihydro-6.7-benzo-indol, 3.3-Dimethyl-2-methylen-6.7-benzo-indolin*** $C_{15}H_{15}N$, Formel I bezw. II. *B.* Man setzt Methylisopropylketon mit α-Naphthylhydrazin in Benzol um und behandelt das entstandene α-Naphthylhydrazon mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure zuerst bei Zimmertemperatur, zum Schluß auf dem Wasserbad (ZANGERLE, *M.* **31**, 124). — Krystalle (aus Petroläther). F: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Säuren. — Wird an der Luft blauviolett. Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Alkohol 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-6.7-benzo-indolin (s. u.). — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. — Pikrat $C_{15}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 149—150°.

I. C(CH₃)₂ · N=C·CH₃   II. C(CH₃)₂ · NH · C:CH₂

1.3.3-Trimethyl-2-methylen-6.7-benzo-indolin („N.β.β-Trimethyl-α-methylen-α-naphthindolin") $C_{16}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.3.3-Trimethyl-6.7-benzo-indolenin mit Methyljodid in wenig Alkohol (ZANGERLE, *M.* **31**, 126). — Dunkelblaues Öl. — $C_{16}H_{17}N + HI$. Krystalle (aus Alkohol). F: 229°. — Pikrat. Hellgelbe Krystalle. F: 177°.

C(CH₃)₂ · N · C:CH₂ · CH₃

5. ***2.3.3-Trimethyl-4.5-benzo-indolenin*** („α.β.β-Trimethyl-β-naphthindolenin") bezw. ***3.3-Dimethyl-2-methylen-2.3-dihydro-4.5-benzo-indol, 3.3-Dimethyl-2-methylen-4.5-benzo-indolin*** $C_{15}H_{15}N$, Formel III bezw. IV *(S. 453)*. *B.* Man setzt Methylisopropylketon mit β-Naphthylhydrazin in Benzol um und behandelt das entstandene β-Naphthylhydrazon mit wasserfreier Oxalsäure in alkoh. Lösung (ZANGERLE, *M.* **31**, 128). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 115°. — Gibt beim Behandeln mit Methyljodid 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-4.5-benzo-indolin (s. u.). Liefert mit Acetanhydrid ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 109°, mit Benzoylchlorid und Kalilauge ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 114°, mit salpetriger Säure ein Nitrosamin vom Schmelzpunkt 175° bis 176°[1]). — $C_{15}H_{15}N + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 224—225°. — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. — Pikrat. Krystalle. F: 224—226°.

III. C(CH₃)₂ · N=C·CH₃   IV. C(CH₃)₂ · NH · C:CH₂

1.3.3-Trimethyl-2-methylen-4.5-benzo-indolin („N.β.β-Trimethyl-α-methylen-β-naphthindolin") $C_{16}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.3.3-Trimethyl-4.5-benzo-indolenin mit Methyljodid (ZANGERLE, *M.* **31**, 131). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119—120°. — Wird an der Luft blau. — $C_{16}H_{17}N + HI$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 233°.

C(CH₃)₂ · N · C:CH₂ · CH₃

[1]) Vgl. dazu PLANCHER, COLACICCHI, BARBIERI, *G.* **55** [1925], 56.

5. **1-Methyl-7-isopropyl-carbazol** $C_{16}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2'-Diamino-3-methyl-4'-isopropyl-diphenyl (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 84) durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Eintragen der Diazoniumsalz-Lösung in alkal. Zinnchlorür-Lösung (LUX, *M.* 31, 947). — Schuppen (aus Petroläther). F: 124° (korr.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine blaue bis grüne Färbung. — **Pikrat.** Rote Krystalle (aus Methanol oder Benzol). F: 166—167° (korr.).

(CH₃)₂CH· [Carbazol-Ring] NH · CH₃

6. Stammkerne $C_{17}H_{19}N$.

1. ***α.α'-Diphenyl-pentamethylenimin, 2.6-Diphenyl-piperidin, α.α'-Diphenyl-piperidin*** $C_{17}H_{19}N = \frac{H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2}{C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5}$.

1-Äthyl-2.6-diphenyl-piperidin $C_{19}H_{23}N = \frac{H_2C—CH_2—CH_2}{C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_2H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Diphenyl-piperidin mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd im Rohr auf 100° (SCHOLTZ, *B.* 44, 488). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83°.

1-Äthyl-1-benzyl-2.6-diphenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{26}H_{31}ON = H_2C<\frac{CH_2 \cdot CH(C_6H_5)}{CH_2 \cdot CH(C_6H_5)}>N(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — **Jodid** $C_{26}H_{30}N \cdot I$. *B.* Beim Behandeln von 1-Äthyl-2.6-diphenyl-piperidin mit Benzyljodid (SCHOLTZ, *B.* 44, 488). Nadeln (aus Wasser oder aus Chloroform + Äther). F: 261°.

2. ***x.x.x.x-Tetramethyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{17}H_{19}N = C_{13}H_7N(CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen des bei 260° schmelzenden x.x.x.x-Tetramethyl-acridins (S. 175) mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* 47, 1569). — Blättchen (aus Alkohol). F: 279—281°. Löslich in Alkohol. Unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure. — Liefert beim Kochen mit Silbernitrat in Alkohol das Ausgangsmaterial zurück.

7. **1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-9.10-dihydro-acridin(?)** $C_{19}H_{23}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridin (?) (S. 175) mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* 47, 1575). — Blättchen. F: 201°.

CH₃ CH₃ CH₃· CH₂ ·CH₃ NH CH₃ CH₃ (?)

K. Stammkerne $C_nH_{2n-17}N$.

1. Stammkerne $C_{13}H_9N$.

1. ***2.3;5.6-Dibenzo-pyridin, Acridin*** $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 459)*. *B.* Beim Überleiten des Dampfes von Benzylanilin über einen rotglühenden Platindraht (MEYER, HOFMANN, *M.* 37, 698). Beim Erhitzen von o-Amino-benzaldehyd mit Jodbenzol und wasserfreiem Natriumcarbonat bei Gegenwart von Kupferpulver in Nitrobenzol auf 220° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAYER, STEIN, *B.* 50, 1313). Beim Erhitzen von 9.10-Dihydro-acridin mit 78%iger Schwefelsäure auf 100° (BOES, *C.* 1915 II, 711). — Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 9, 84. Die Leitfähigkeit des Hydrochlorids in festem Zustand nimmt beim Belichten zu (VOLMER, *Z. El. Ch.* 21, 115). Thermische Analyse des Systems mit p-Nitroso-dimethylanilin (Bildung einer unbeständigen Additionsverbindung vom Schmelzpunkt 52°): KREMANN, WLK, *M.* 40, 65, 78. — Acridin liefert beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 9.10-Dihydro-acridin (SCHOLL, *M.* 39, 238). Addition von Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* 39, 2452. — Wirkung auf Trypanosomen: LAVERAN, ROUDSKY, *C. r.* 153, 916. — $C_{13}H_9N + HClO_4$. Pleochroitische (gelb bis grüngelb) Prismen (aus Eisessig) oder grüngelbe Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff) (HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* 43, 1083). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 796). — Verbindung mit Acetylchlorid $C_{13}H_9N + C_2H_3OCl$. *B.* Aus Acridin und Acetylchlorid in Äther (DEHN, *Am. Soc.* 34, 1409). Gelbliche Tafeln und Nadeln. F: 236°.

9-Chlor-acridin $C_{13}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 462)*. *B.* Beim Erhitzen der durch Reduktion von N-Oxy-acridon erhaltenen Verbindung $C_{13}H_9ON$ (s. bei N-Oxy-acridon, Syst. No. 3187) mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 120—130° (KLIEGL, FEHRLE, *B.* **47**, 1636). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120°.

3.6-Dijod-acridin $C_{13}H_7NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von 3.6-Diamino-acridin mit überschüssigem Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure und Behandeln der Reaktions-Lösung mit Kaliumjodid (GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* **46**, 3433). — Dunkelbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 270° (Zers.). Unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren mit gelber Farbe.

Hydroxymethylat $C_{14}H_{11}ONI_2 = C_{13}H_7I_2N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{10}I_2N\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 3.6-Dijod-acridin in heißem Nitrobenzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* **46**, 3433). Orangegelber krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Nitro-acridin $C_{13}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 463)*. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-anilin mit 2-Chlor-benzaldehyd in Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumcarbonat und etwas Kupferpulver und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1312). — Blättchen (aus Methanol). F: 167°. Reizt zum Niesen.

2-Chlor-4-nitro-acridin $C_{13}H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-nitro-anilin mit 2-Chlor-benzaldehyd in Naphthalin bei Gegenwart von Natriumcarbonat und etwas Kupferpulver auf 210—220° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1648). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 219—221°.

2.4-Dinitro-acridin $C_{13}H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[2.4-Dinitro-anilino]-benzaldehyd mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1314). — Braune Krystalle (aus Eisessig). F: 274°.

2. ***7.8-Benzo-chinolin*** („α-Naphthochinolin") $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 463)*. Bei —75° addiert die freie Base 5 Mol, das saure Sulfat unter Entfärbung 3 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1824). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 795).

3. ***5.6-Benzo-chinolin*** („β-Naphthochinolin") $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 464)*. Liefert beim Behandeln mit Bromcyan und Blausäure in Benzol eine Verbindung $C_{15}H_9N_3$ (s. u.) (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 763). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 112° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 795).

Verbindung $C_{15}H_9N_3$ („β-Naphthochinolindicyanid"). *B.* Beim Behandeln von β-Naphthochinolin mit Bromcyan und Blausäure in Benzol bei Zimmertemperatur (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 763). — Säulen (aus Methanol). F: 150—151°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in Petroläther, Äther und Wasser. — Nimmt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1 Mol Wasserstoff auf. Liefert beim Kochen mit Eisessig β-Naphthochinolin. Geht bei Einw. von methylalkoholischem Ammoniak in eine isomere Verbindung $C_{15}H_9N_3$ über [Nadeln; F: 210°; löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser; nimmt beim Hydrieren 2 Mol Wasserstoff auf].

2. Stammkerne $C_{14}H_{11}N$.

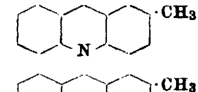
1. ***7-Phenyl-pyrrocolin, 7-Phenyl-indolizin*** („Phenylpyrindol") $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von „Phenylpicolid" (7-Phenyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin, Syst. No. 3226) mit 25%iger Salzsäure (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 680). — Schwach riechende Tafeln (aus Alkohol). F: 123—124°. Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Pyridin. Löslich in Säuren.

2. ***2-Phenyl-indol, α-Phenyl-indol*** $C_{14}H_{11}N = C_6H_4{<}^{CH}_{NH}{>}C\cdot C_6H_5$ *(S. 467)*. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon-anil mit Phenylhydrazin-Zinkchlorid (REDDELIEN, *A.* **388**, 197). Entsteht aus Acetophenon-phenylhydrazon beim Erhitzen für sich oder besser

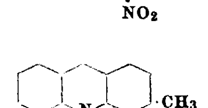
mit Natriumäthylat-Lösung (WOLFF, *A.* **394**, 107). Beim Erhitzen von Benz-o-toluidid mit Natriumäthylat in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf 360—380° (MADELUNG, *B.* **45**, 1131; D. R. P. 262327; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 278). — F: 186° (W.), 187° (M., *B.* **45**, 1131). — Verbindung mit 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol $C_{14}H_{11}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. Carminrote Nadeln. F: 119° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **21** II, 166; *G.* **43** II, 96). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $2C_{14}H_{11}N + 3C_7H_5O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 97° (C., V., *R. A. L.* [5] **21** II, 165; *G.* **43** II, 96).

1-Äthyl-2-phenyl-indol $C_{16}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(C_2H_5)}>C\cdot C_6H_5$ *(S. 468).* Überführung in Farbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 290065, 295495; *C.* **1916** I, 351; **1917** I, 150; *Frdl.* **12**, 211; **13**, 339.

3. ***2-Methyl-acridin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 470).* *B.* Bei der Destillation von 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin über erhitztes Bleioxyd (BORSCHE, *A.* **377**, 119). — F: 132°.



4-Nitro-2-methyl-acridin $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-benzaldehyd mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1317). Beim Kochen von 2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-benzaldoxim mit konz. Salzsäure (M., ST.). — Braune Nadeln (aus Methanol). F: 201—202°.



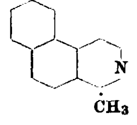
4. ***3-Methyl-acridin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation beider Formen des 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridins (S. 160) über erhitztes Bleioxyd (BORSCHE, *A.* **377**, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°. — Dichromat. Rote Nädelchen (aus Wasser).

5. ***9-Methyl-acridin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 470).* F: 114° (SASTRY, *Soc.* **109**, 272). — Liefert beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol 9-Methyl-9.10-dihydro-acridin (SA.). Die Kondensation mit p-Nitroso-dimethylanilin führt zu dem 4-Dimethylamino-anil des Acridin-aldehyds-(9) (PORAI-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLER, Ж. **43**, 521; *C.* **1911** II, 289; KAUFMANN, D. R. P. 243078; *C.* **1912** I, 619; *Frdl.* **10**, 285; KAUF., VALLETTE, *B.* **45**, 1739); KAUF., V. erhielten daneben zwei Verbindungen $C_{22}H_{21}ON_3$ vom Schmelzpunkt 210—211° bezw. 234°. Bei der Kondensation mit p-Nitroso-diäthylanilin wurden das 4-Diäthylamino-anil des Acridin-aldehyds-(9) und eine Verbindung $C_{24}H_{25}ON_3$ erhalten [orangerote Nadeln; F: 210°; löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser; liefert mit Säuren Acridin-aldehyd-(9)] (P.-K., AU., AM.). — $C_{14}H_{11}N + 3HgCl_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 258° (KAUF., ALBERTINI, *B.* **44**, 2055). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Grünlichgelbe Nadeln. F: 120—120,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347). — Pikrat $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Nadeln mit $1C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol). F: 213—214° (KAUF., ALB.). Verliert den Krystallalkohol allmählich über konz. Schwefelsäure. —Tartrat $C_{14}H_{11}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Grünliche Nadeln (aus Wasser). F: 153—154° (Zers.) (KAUF., ALB.).

9 - Methyl - acridin - hydroxymethylat, 9.10 - Dimethyl - acridiniumhydroxyd $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_{13}H_8N(CH_3)\cdot OH$ *(S. 471).* *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von 9-Methyl-acridin mit Dimethylsulfat auf 80° und Behandeln des Reaktionsprodukts in wäßr. Lösung mit Natriumchlorid (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **44**, 2055). — Das Chlorid gibt mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung 9.10-Dimethyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. F: 252—255°.

S. 471, Z. 21 v. o. statt „$C_{30}H_{28}ON_4$" lies „$C_{30}H_{28}ON_2$".

6. ***1-Methyl-5.6-benzo-isochinolin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Acetaminomethyl-α-naphthyl-carbinol mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PICTET, MANEVITCH, *C.* **1913** I, 1032). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95—96°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser.



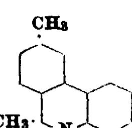
3. Stammkerne $C_{15}H_{13}N$.

1. ***2-Phenyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{15}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{NH\cdot CH\cdot C_6H_5}$.

1 - Methyl - 3 - brom - 2 - phenyl - 1.2 - dihydro - chinolin $C_{16}H_{14}NBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=\!=CBr}{N(CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-Brom-chinolin-jodmethylat und Phenylmagnesium-

bromid in Äther (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 253). — Bräunliches Öl. Kp_{75}: 270°. Sehr schwach basisch. — Pikrat. Blättchen (aus Eisessig). F: 185°. Unlöslich in Alkohol.

2. ***3.9-Dimethyl-acridin*** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringen Mengen 3.9-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin bei der Destillation von 3.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin über glühenden Zinkstaub (BORSCHE, *A.* **377**, 95). Entsteht bei der Zinkstaub-Destillation von 6-Oxy-3.9-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin (B., *A.* **377**, 99). — Nadeln (aus Ligroin). F: 121—122°. Fluoresciert gelbgrün. — Pikrat. F: ca. 225°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.



3. ***6.9-Dimethyl-phenanthridin*** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.9-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthridin bei der Zinkstaub-Destillation (BORSCHE, *A.* **377**, 98). — Gelbliches Öl. Löslich in verd. Schwefelsäure. — Dichromat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Pikrat. F: 214°.

4. Stammkerne $C_{16}H_{15}N$.

1. ***2-Benzyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH \\ NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

1-Methyl-2-benzyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{17}H_{17}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=\!=}CH \\ N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* In geringer Menge aus Chinolin-jodmethylat und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 253). — Gelbliches Öl. Siedet unter 13—20 mm Druck zwischen 125° und 155°.

2. ***1-Benzyl-3.4-dihydro-isochinolin*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH_2 \\ C(CH_2\cdot C_6H_5):N\end{matrix}$ *(S. 477)*. *B.* Beim Erhitzen von Phenacetyl-β-phenäthylamin mit Phosphorpentachlorid in Benzol, Toluol oder Xylol (DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 300, 305). — Kp_{35}: 130—140°. — Pikrat $C_{16}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 182° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, sehr schwer in kaltem Benzol.

Hydroxymethylat, 2-Methyl-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_9H_8N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid erhält man beim Behandeln von 1-Benzyl-3.4-dihydro-isochinolin mit Methyljodid sowie bei Einw. von Kaliumjodid auf 2-Methyl-1-benzal-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (s. u.) in verd. Schwefelsäure (HAMILTON, ROBINSON, *Soc.* **109**, 1035). Das Sulfat entsteht beim Umsetzen von 1-Benzyl-3.4-dihydro-isochinolin mit Dimethylsulfat in Benzol (DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 307; HA., R.). — Das Sulfat liefert bei Einw. von Kalilauge 2-Methyl-1-benzal-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (s. u.) (HA., R.; vgl. a. D., K., H., B.). — Jodid. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 196—198° (Zers.) (HA., R.). — $C_{17}H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 135—137° (HA., R.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{17}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus konz. Ameisensäure). F: 215—216° (Zers.) (HA., R.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

3. ***1-Benzal-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH_2 \\ C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot NH\end{matrix}$.

2-Methyl-1-benzal-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{17}H_{17}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 - CH_2 \\ C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Phenylessigsäure-[methyl-β-phenäthyl-amid] mit Phosphorpentoxyd in Xylol (HAMILTON, ROBINSON, *Soc.* **109**, 1035). Beim Behandeln von 2-Methyl-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinoliniumsulfat mit Kalilauge (HA., R.). — Goldgelber Sirup. Kp_{21}: 213°. — Gibt bei Einw. von Säuren 2-Methyl-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinoliniumsalze.

4. ***x.x.x-Trimethyl-acridin*** $C_{16}H_{15}N = (CH_3)_3C_{13}H_6N$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem m-Toluidin mit Methanol unter Druck auf 250—260° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1570). — Gelbliche Stäbchen (aus Alkohol). F: 203—206°. — $2C_{16}H_{15}N + H_2Cr_2O_7$.

5. Stammkerne $C_{17}H_{17}N$.

CH₂·CH(CH₃)₂ ... N

1. ***9-Isobutyl-acridin*** $C_{17}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 479)*. — $C_{17}H_{17}N + H_2CrO_4$ *(S. 480)* war vermutlich das Dichromat $2C_{17}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$ (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1569 Anm. 1).

2. ***x.x.x.x - Tetramethyl - acridin vom Schmelzpunkt 260°*** $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_4C_{13}H_5N$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem m-Toluidin mit Methanol unter Druck auf 250—260° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1568). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol), farblose Blättchen (aus Alkohol). Zwei verschiedene Präparate schmolzen bei 252—257° bezw. 260°. Schwer löslich in Alkohol. — $2C_{17}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Krystalle. — $2C_{17}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich.

Hydroxymethylat $C_{18}H_{21}ON = (CH_3)_4C_{13}H_5N(CH_3)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{18}H_{20}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen des bei 260° schmelzenden x.x.x.x-Tetramethyl-acridins (s. o.) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (L., K., *B.* **47**, 1569). Grünlichgelbe Nadeln. Wird beim Trocknen orange.

3. ***x.x.x.x - Tetramethyl - acridin vom Schmelzpunkt 93—99°*** $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_4C_{13}H_5N$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem asymm. m-Xylidin mit Methanol unter Druck auf 250—260° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1571). — Krystalle. F: 93—99°. — $2C_{17}H_{17}N + H_2S_2O_8$. Hellgelbe Krystalle. — $2C_{17}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$.

4. ***x.x.x.x-Tetramethyl-acridin vom Schmelzpunkt 172—175°*** $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_4C_{13}H_5N$. *B.* Neben einer isomeren Verbindung(?) und anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem symm. m-Xylidin mit Methanol unter Druck auf 250—260° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 208; vgl. *B.* **47**, 1573). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 172—175°.

6. Stammkerne $C_{19}H_{21}N$.

CH₃ CH₃ CH₃· ·CH₃ (?) N CH₃ CH₃

1. ***1.2.4.5.7.8 - Hexamethyl - acridin (?)*** $C_{19}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel *(vgl. S. 480)*. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem Pseudocumidin mit Methanol unter Druck auf 252° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1574). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 213—215°. Schwer löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Salzsäure 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-9.10-dihydro-acridin(?) (S. 170). — $2C_{19}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Rot. Wird durch Wasser hydrolysiert.

2. ***x.x.x.x.x.x-Hexamethyl-acridin vom Schmelzpunkt 120—123°*** $C_{19}H_{21}N = (CH_3)_6C_{13}H_3N$. *B.* Neben einem bei 208—210° schmelzenden Isomeren (s. u.) und vielen anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem asymm. m-Xylidin mit Methanol unter Druck auf 250—260° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1571). — Fast farblose Nadeln. F: 120° bis 123°. — **Hydrochlorid.** Tiefgelb. Schwer löslich.

3. ***x.x.x.x.x.x-Hexamethyl-acridin vom Schmelzpunkt 208—210°*** $C_{19}H_{21}N = (CH_3)_6C_{13}H_3N$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln. F: 208—210° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1571). Schwer löslich in Alkohol.

4. ***x.x.x.x.x.x - Hexamethyl - acridin aus symm. m - Xylidin*** $C_{19}H_{21}N = (CH_3)_6C_{13}H_3N$. *B.* Neben vielen anderen Produkten beim Erhitzen von symm. m-Xylidin mit 1 Mol Methanol unter Druck auf 250—260° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 210; **47**, 1573). — Gelbe Krystalle. Präparate von fraglicher Einheitlichkeit aus verschiedenen Versuchen schmolzen bei 220—225° bezw. 200—210°. — $2C_{19}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Unlöslich in Wasser.

Hydroxymethylat $C_{20}H_{25}ON = (CH_3)_6C_{13}H_3N(CH_3)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{20}H_{24}N\cdot I$. Orangerote Nadeln. Sehr schwer löslich. Wird beim Erhitzen dunkel (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1574).

L. Stammkerne $C_nH_{2n-19}N$.

1. Stammkerne $C_{15}H_{11}N$.

N ·C₆H₅

1. ***2 - Phenyl - chinolin, α - Phenyl - chinolin*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 481)*. Verhalten beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure: HELLER, *B.* **47**, 2899. Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad zwei 2-Phenyl-chinolin-disulfonsäuren-(x.x) (Syst. No. 3379) (MURMANN, *M.* **31**, 1303).

Hydroxymethylat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$ *(S. 482)*. *B.* Das Jodid entsteht durch Oxydation von 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin mit warmer alkoholischer Jod-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (KAUFMANN, PLÁ Y JANINI, *B.* **44**, 2674). Das Chlorid und das Jodid liefern beim Behandeln mit Natronlauge oder Kalilauge die Pseudobase (wurde nicht rein dargestellt; amorph, leicht löslich in Benzol) (K., P.). — Die Pseudobase wird in alkal. Suspension durch Luft oder Kaliumferricyanid zu 2-Methylamino-dibenzoylmethan (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 435) oxydiert (K., P.). Das Jodid liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub, Salzsäure und Natriumchlorid 1-Methyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und andere Produkte (HELLER, *B.* **47**, 2899). Beim Behandeln mit Anilin und Kalilauge liefert das Chlorid 2-Methylamino-chalkon-anil (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 402) (K., P.). — Chlorid $C_{16}H_{14}N\cdot Cl$. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich von ca. 170° an, schmilzt zwischen 195° und 200° (K., P.). — Jodid $C_{16}H_{14}N\cdot I$. Orangerote Krystalle (aus Alkohol + Äther), hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200° (K., P.). Die wäßr. Lösung ist farblos, die alkoh. Lösung ist gelb, die Lösung in Chloroform ist orangerot.

4-Chlor-2-phenyl-chinolin-hydroxymethylat $C_{16}H_{14}ONCl$, Formel I. — Jodid $C_{16}H_{13}ClN\cdot I$. *B.* Man erhitzt 4-Chlor-2-phenyl-chinolin mit Dimethylsulfat auf 140° und setzt das Reaktionsprodukt mit Kaliumjodid in Wasser um (KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* **45**, 1417). Orangegelb. F: 163—164°. Gibt mit Chinaldinjodäthylat und 1 Mol alkoh. Kalilauge [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-methyl-2-phenyl-chinolin-(4)]-methincyanin-jodid (Formel II; Syst. No. 3495).

2. ***4-Phenyl-chinolin, γ-Phenyl-chinolin*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 483)*. Gibt mit Chinaldinsäurechlorid in Benzol auf dem Wasserbad die Verbindung $C_{25}H_{16}ON_2$ (s. bei Chinaldinsäurechlorid; Syst. No. 3257) (BESTHORN, *B.* **46**, 2767).

3. ***1-Phenyl-isochinolin*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 484)*. *B.* Aus Benzaminomethyl-phenyl-carbinol beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PICTET, GAMS, *B.* **43**, 2388). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°. Kp_{729}: 298° (korr.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 235° bis 236°. — $2C_{15}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 242° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164,5°.

4. ***[Acenaphtheno-5′.4′:2.3-pyridin]*** $C_{15}H_{11}N$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von 5-Amino-acenaphthen mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 160° (ZINKE, RAITH, *M.* **40**, 273). — Krystalle (aus Äther). F: 67° (unkorr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Die Lösung in verd. Essigsäure fluoresciert blau; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. — Liefert beim Kochen mit Chromsäure und Essigsäure die Verbindung der Formel IV (Syst. No. 4298). — $C_{15}H_{11}N + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 305° (unkorr.). Löslich in Alkohol mit gelber Farbe; die Lösung zeigt, besonders nach Zusatz von Wasser, blaue Fluorescenz. — $C_{15}H_{11}N + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 238° (unkorr.).

Hydroxymethylat $C_{16}H_{15}ON = C_{15}H_{11}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{14}N\cdot I$. *B.* Beim Kochen von [Acenaphtheno-5′.4′:2.3-pyridin] mit Methyljodid in Methanol (Z., R., *M.* **40**, 275). Gelbe Nadeln (aus Methanol). Schmilzt nicht bis 315°. Verwittert rasch an der Luft.

2. Stammkerne $C_{16}H_{13}N$.

1. ***2.3-Diphenyl-pyrrol, α.β-Diphenyl-pyrrol*** $C_{16}H_{13}N = \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$.

1.2.3-Triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{17}N = \begin{array}{l} HC\text{————}C\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 5-Chlor-1.2.3-triphenyl-pyrrol beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,22) und rotem Phosphor im Rohr auf 160° (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 146). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 176—177°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Ligroin. Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Zersetzung.

5-Chlor-1.2.3-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{16}NCl = \begin{matrix} HC & = & C\cdot C_6H_5 \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Triphenyl-Δ^3-pyrrolon-(5) mit Phosphoroxychlorid (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 146). — Hellgraue Prismen oder Tafeln (aus Eisessig). F: 165—166°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin.

2. ***2.4-Diphenyl-pyrrol, α.β'-Diphenyl-pyrrol*** $C_{16}H_{13}N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & = & CH \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

1.2.4-Triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{17}N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & = & CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol (WIDMAN, *A.* **400**, 127) oder 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 143) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,22) und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160°. — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 151—152° (A.), 150—151° (W.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther und Ligroin (W.; A.). Unlöslich in siedender Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (W.). Die alkoh. Lösung fluoresciert im ultravioletten Licht blau (W.; A.). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure 1.3.5-Triphenyl-2(?)-acetyl-pyrrol (W.). — Die Lösung in alkoh. Salzsäure färbt einen Fichtenspan blaugrün (W.; A.).

3-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{16}NCl = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & = & CCl \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus niedrigerschmelzendem 5-Chlor-3.4-oxido-2.4-diphenyl-tetrahydrofuran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 623) durch Erhitzen mit Anilin (WIDMAN, *A.* **400**, 123). Durch Erhitzen von 3-Oxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 170—190° (W., *A.* **400**, 124). — Gelbliche Schuppen oder Tafeln (aus Eisessig). F: 146—147°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Im ultravioletten Licht zeigen die Lösungen blaue Fluorescenz. — Ist gegen salpetrige Säure, siedende alkalische Kaliumpermanganat-Lösung, siedende Natriumäthylat-Lösung und gegen Natriumamalgam beständig. Wird durch siedende Salpetersäure (D: 1,2) unter Harzbildung zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,22) und rotem Phosphor im Rohr auf 160° 1.2.4-Triphenyl-pyrrol. Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 3.5-Dichlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol. Beim Kochen mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure entsteht 4-Chlor-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol.

5-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{16}NCl = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & = & CH \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.2.4-Triphenyl-Δ^3-pyrrolon-(5) beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 110—120° oder beim Kochen mit Phosphoroxychlorid (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 142). — Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 145—146°. Leicht löslich in Benzol und siedendem Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. Die alkoh. Lösung fluoresciert im ultravioletten Licht blau. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,22) und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° 1.2.4-Triphenyl-pyrrol. Gibt mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei 140° 3.5-Dichlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol. Beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure entsteht 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-3-acetyl-pyrrol.

3.5-Dichlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{15}NCl_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & = & CCl \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol (WIDMAN, *A.* **400**, 126) oder 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 143) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid. — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 152—153°; leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin, schwer in Alkohol (W.; A.). Die alkoh. Lösung fluoresciert im ultravioletten Licht schwach bläulich (A.).

3. ***4-Benzyl-chinolin, γ-Benzyl-chinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 4-Cyan-chinolin mit 2 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1029). — Gelbliches Öl. Kp_{19}: 222—223° (unkorr.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt beim Erwärmen mit der dreifachen Menge 40%iger Formaldehyd-Lösung und Oxydieren des Reaktionsprodukts mit Chromschwefelsäure 4-Benzoyl-chinolin. — $2C_{16}H_{13}N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). Schmilzt lufttrocken bei 105—108°, wasserfrei bei 132—133°. — Pikrat. Gelbe Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 178°.

$CH_2\cdot C_6H_5$ … N

Hydroxymethylat $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{16}N\cdot I$. Orangefarbene Blättchen. F: ca. 226° (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1029).

4. ***2-Methyl-4-phenyl-chinolin, α-Methyl-γ-phenyl-chinolin, 4-Phenyl-chinaldin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 488)*. *B.* Durch 4-tägiges Erhitzen von Acetanilid und Acetophenon in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 250—300° (SPALLINO, SALIMEI, *G.* **42** I, 608). — Prismatische Krystalle (aus Äther). F: 98—99° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **98**, 226; SP., S.). Leicht löslich in verd. Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther (SP., S.). — Liefert beim Erwärmen mit Chloral auf dem Wasserbad 2-[γ.γ.γ-Trichlor-propenyl]-4-phenyl-chinolin (SP., S.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 219° (Zers.) (SP., S.). — Sulfat. Nadeln. F: 235° (Zers.) (SP., S.). — Chloroplatinat. F: 235° (Zers.) (SP., S.). — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 206—207°; unlöslich in Äther (SP., S.).

C_6H_5 ... N ... CH_3

Hydroxymethylat $C_{17}H_{17}ON = (CH_3)(C_6H_5)C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$ *(S. 488)*. — Jodid $C_{17}H_{16}N\cdot I$. F: 205° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **98**, 226). Liefert beim Kochen mit 0,5 Mol methylalkoholischer Kalilauge unter Luftzutritt Bis-[1-methyl-4-phenyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (Diphenylpinacyanoljodid, s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3500) (F.; vgl. MILLS, HAMER, *Soc.* **117** [1920], 1551).

C_6H_5 C_6H_5 ... N :CH·CH:CH· N ... CH_3 I CH_3

5. ***1-Benzyl-isochinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 489)*. *B.* Beim Kochen von Phenacetaminomethyl-phenyl-carbinol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 242) mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PICTET, GAMS, *B.* **43**, 2387). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56°. Kp: etwas oberhalb 300°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 175°. — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Blaßrötliche Nadeln. F: 216°. — Pikrat. Citronengelbe Prismen. F: 182—183°.

N ... $CH_2\cdot C_6H_5$

3. **4-Methyl-2-β-phenäthyl-chinolin** $C_{18}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 ... N ... $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

4-Methyl-2-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-chinolin $C_{18}H_{15}NBr_2 = CH_3\cdot C_9H_5N\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-2-styryl-chinolin und Brom in Schwefelkohlenstoff (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* **42** I, 523). — Krystalle. F: 162°.

4-Methyl-2-[α.β-dibrom-β-(2-nitro-phenyl)-äthyl]-chinolin $C_{18}H_{14}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot C_9H_5N\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Methyl-2-[2-nitro-styryl]-chinolin und Brom (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* **42** I, 524). — Die Angabe, daß die Verbindung bei 505° schmilzt, dürfte auf einem Druckfehler beruhen.

4. **2-tert.-Butyl-4.5-diphenyl-pyrrol** $C_{20}H_{21}N = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot C_6H_5 \\ (CH_3)_3C\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus ω-Desyl-pinakolin und gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 160—200° (BOON, *Soc.* **97**, 1260). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98—99°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in Natronlauge und Salzsäure.

2-tert.-Butyl-1.4.5-triphenyl-pyrrol $C_{26}H_{25}N = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot C_6H_5 \\ (CH_3)_3C\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei 8-stündigem Kochen von ω-Desyl-pinakolin und Anilin in Eisessig (BOON, *Soc.* **97**, 1260). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203°. Schwer löslich in Äther, löslich in heißem Methanol, Benzol, Petroläther und Chloroform.

1-Anilino-2-tert.-butyl-4.5-diphenyl-pyrrol $C_{26}H_{26}N_2$, Formel I, oder **1.3.4-Triphenyl-6-tert.-butyl-1.2-dihydro-pyridazin** $C_{26}H_{26}N_2$, Formel II. Ist unter der zweiten Formel (Syst. No. 3488) eingeordnet.

I. $\begin{matrix} HC & \text{————} & C\cdot C_6H_5 \\ (CH_3)_3C\cdot C\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} HC\cdot C(C_6H_5):C\cdot C_6H_5 \\ (CH_3)_3C\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$

M. Stammkerne $C_nH_{2n-21}N$.

1. Stammkerne $C_{16}H_{11}N$.

1. ***[Indeno-1'.2':2.3-chinolin], 2.3(CH₂)-Benzylen-chinolin*** $C_{16}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 494)*. *B.* Aus Hydrindon-(1) und 2-Amino-benzaldehyd beim Kochen in verd. Salzsäure (NOELTING, HERZBAUM, *B.* **44**, 2589) oder, neben 2-[2-Amino-benzal]-hydrindon-(1),

CH_2 ... N

beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 563). Beim Eindampfen von 2-[2-Amino-benzal]-hydrindon-(1) mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (R., L.). Beim Schmelzen von [Indeno-1'.2':2.3-chinolin]-carbonsäure-(4) (N., H.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170—171° (R., L.), 166—167° (N., H.). — $2C_{16}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 270°.

2. ***2.3-Benzo-carbazol*** $C_{16}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 494*). *B.* Entsteht in geringer Menge neben 3.4-Benzo-carbazol bei der trocknen Destillation von 1-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-(1.2.3-triazol)] (Syst. No. 3811) (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3717). — F: 330°. Ist sublimierbar. — Liefert mit 3-Nitro-benzoldiazoniumsalz in heißer Essigsäure 1-[3-Nitro-benzolazo]-2.3-benzo-carbazol; reagiert analog mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz.

Verbindung $C_{16}H_8O_3$ (*S. 495*).

S. 495, Z. 8 v. o. statt „$C_{16}H_{10}O_3$" lies „$C_{16}H_{10}O$".

N-Acetylderivat $C_{18}H_{13}ON = C_{16}H_{10}N \cdot CO \cdot CH_3$ (*S. 495*). *B.* Aus 2.3-Benzo-carbazol, Acetanhydrid und wenig Zinkchlorid auf dem Wasserbad (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3713). — Krystallisiert aus Alkohol in feinen, undurchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 117° oder in langen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 121°; beide Formen gehen durch Umkrystallisieren ineinander über. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther.

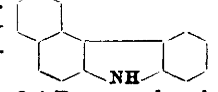
1(?)-Nitro-2.3-benzo-carbazol $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des N-Acetylderivats (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3714). — Braunrote oder gelblichrote Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 248°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

N-Acetylderivat $C_{18}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{16}H_9N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem N-Acetylderivat des 2.3-Benzo-carbazols in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) bei Zimmertemperatur (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3713). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 224°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

x.x-Dinitro-2.3-benzo-carbazol $C_{16}H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_{16}H_9N$. *B.* Aus 2.3-Benzo-carbazol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in warmem Eisessig (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3715). — Braunrote Nadeln (aus Anilin). Zersetzt sich gegen 300°. Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

x.x.x.x.x-Pentanitro-2.3-benzo-carbazol $C_{16}H_6O_{10}N_6 = (O_2N)_5C_{16}H_6N$. *B.* Aus 2.3-Benzo-carbazol oder x.x-Dinitro-2.3-benzo-carbazol beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3716). — Goldgelbe Blätter. F: 256°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in verdünnten wäßrigen Alkalien mit roter Farbe. Liefert ein rotes Anilinsalz. — Verhalten bei der Reduktion: K., OU., R.

3. ***3.4-Benzo-carbazol*** $C_{16}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 495*). *B.* {Bei der Destillation von 1-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-(1.2.3-triazol)] . . .; *A.* **332**, 101)}; zur Reinigung über das Acetylderivat vgl. KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3722.



N-Acetylderivat $C_{18}H_{13}ON = C_{16}H_{10}N \cdot CO \cdot CH_3$ (*S. 496*). *B.* Aus 3.4-Benzo-carbazol und Acetanhydrid in Gegenwart einer geringen Menge Zinkchlorid (K., OU., R., *B.* **46**, 3722). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°.

6(?)-Nitro-3.4-benzo-carbazol $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des N-Acetylderivats (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (K., OU., R., *B.* **46**, 3723). Aus 3.4-Benzo-carbazol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in warmem Eisessig (K., OU., R.). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol mit gelber Farbe.

N-Acetylderivat $C_{18}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{16}H_9N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem N-Acetylderivat des 3.4-Benzo-carbazols (s. o.) in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) bei Zimmertemperatur (K., OU., R., *B.* **46**, 3722). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 238°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther, löslich in heißem Eisessig.

2. Stammkerne $C_{17}H_{13}N$.

1. ***2.6-Diphenyl-pyridin, α.α'-Diphenyl-pyridin*** $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 496*). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{17}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 794).

2. ***2-Styryl-chinolin, Benzalchinaldin, α-Phenyl-β-[chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 497)*. *B.* Aus 2-Amino-benzaldehyd und Benzalaceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. ISMAILSKY, *J. pr.* [2] **85**, 91). — Nadelförmige Prismen (aus Äther + Alkohol). F: 99—100°.

N ·CH:CH·C_6H_5

3. ***9.10-Dihydro-2.3-benzo-acridin*** $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 499)*. *B.* Durch Zinkstaub-Destillation von 2.3-Benzo-acridon-chinon-(1.4) (LEŚNIAŃSKI, *B.* **51**, 699). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 285—286°.

CH_2 NH

3. Stammkerne $C_{18}H_{15}N$.

1. ***2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin, α-Methyl-γ.α'-diphenyl-pyridin*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel *(vgl. S. 500)*. Zur Konstitution des nachstehend beschriebenen und des von v. MEYER (*C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 528; *Hptw., S. 500*) erhaltenen Präparats vgl. GASTALDI, *G.* **52** I [1922], 169; DILTHEY, FISCHER, *B.* **56** [1923], 1012. — *B.* Aus der Ferrichlorid-Verbindung des 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyryliumchlorids (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 79) beim Behandeln mit verd. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (DILTHEY, *J. pr.* [2] **94**, 74). — Spieße (aus Ligroin). F: 72—73°. — $C_{18}H_{15}N + HNO_3$. Nadeln (aus sehr verd. Salpetersäure). F: 185° (korr.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 212—213° (korr.).

C_6H_5 / C_6H_5· N ·CH_3

2. ***4-Methyl-2-styryl-chinolin, α-Phenyl-β-[4-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 2.4-Dimethyl-chinolin mit Benzaldehyd bei 100° (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* **42** I, 522). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entstehen Benzoesäure und 4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2). — Hydrochlorid. F: 259° (Zers.). Löslich in Alkohol.

CH_3 / N ·CH:CH·C_6H_5

4-Methyl-2-[2-nitro-styryl]-chinolin, α-[2-Nitro-phenyl]-β-[4-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{18}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *B.* Durch Kondensation von 2-Nitro-benzaldehyd mit 2.4-Dimethyl-chinolin bei 110—115° (SP., C., *G.* **42** I, 524). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141°. — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 200°.

4-Methyl-2-[3-nitro-styryl]-chinolin, α-[3-Nitro-phenyl]-β-[4-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{18}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SP., C., *G.* **42** I, 524). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 184°.

3. ***2-Propenyl-4-phenyl-chinolin*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_5 / N ·CH:CH·CH_3

2-[γ.γ.γ-Trichlor-propenyl]-4-phenyl-chinolin $C_{18}H_{12}NCl_3 = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot CCl_3$. *B.* Durch Kondensation von Chloral mit 2-Methyl-4-phenyl-chinolin in der Wärme (SPALLINO, SALIMEI, *G.* **42** I, 609). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

N. Stammkerne $C_nH_{2n-23}N$.

1. 9-Phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{NH}>C_6H_4$.

10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{N(CH_3)}>C_6H_4$ *(S. 510)*. *B.* Durch Erhitzen von 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 130—140° (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **44**, 2057). — Nadeln (aus Ligroin). F: 105° (K., A.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; die Lösungen

sind farblos; leicht löslich in Eisessig mit schwach gelber Farbe; löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (K., A.). — Liefert durch Einw. von mehr als 6 Atomen Brom das Brommethylat des 3.6-Dibrom-9-phenyl-acridins (S. 183) (K., WIDMER, *B.* **44**, 2063).

9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{19}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{N(C_6H_5)}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyd in Essigsäure mit Zinkstaub (CONE, *Am. Soc.* **36**, 2110). Entsteht in geringer Menge neben 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridyl (s. u.) durch Einw. von Zinkstaub auf eine wäßr. Lösung von 9.10-Diphenyl-acridiniumsulfat (C.). — Würfelförmige Krystalle (aus Ligroin). F: 175°. Sehr leicht löslich in Benzol. Wird an der Luft schwach gelb.

2. **1-Benzal-1.2.3.4-tetrahydro-acridin** $C_{20}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 160—170° (BORSCHE, *A.* **377**, 110). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heißem Ligroin und Salzsäure. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 176—178°.

3. **7-Methyl-2.4-diphenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin** $C_{22}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form (*S. 513*). Zur Konstitution vgl. STOBBE, *J. pr.* [2] **86**, 219. — *B.* Beim Kochen einer absolut-alkoholischen Lösung von rechtsdrehendem oder linksdrehendem 1-Methyl-4-[α-phenacyl-benzyl]-cyclohexanon-(3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 432) mit salzsaurem Hydroxylamin (STOBBE, *B.* **35**, 3978; ST., ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 256). — F: 111—113°; $[\alpha]_D^{20}$: +48,6° (in Chloroform) (ST., R.).

O. Stammkerne $C_nH_{2n-24}N$.

9-Phenyl-9.10-dihydro-acridyl $C_{19}H_{14}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{NH}>C_6H_4$.

„**9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridyl**" $C_{25}H_{18}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{N(C_6H_5)}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. Mol.-Gew. in siedendem Chloroform und in siedendem Benzol: CONE, *Am. Soc.* **36**, 2107. — *B.* Aus 9.10-Diphenyl-acridiniumchlorid beim Schütteln mit Silberpulver und Nitrobenzol oder besser beim Schütteln von 9.10-Diphenyl-acridiniumchlorid oder -sulfat mit Zinkstaub in wäßr. Lösung unter Ausschluß von Luft (C., *Am. Soc.* **36**, 2105). Durch elektrolytische Reduktion von 9.10-Diphenyl-acridiniumsulfat in Wasser an einer Quecksilber-Kathode (C., *Am. Soc.* **36**, 2107). — Bräunlichrote Krystalle (aus Benzol + Petroläther unter Luftausschluß). F: 185—190°. Mit dunkelroter Farbe löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Oxydiert sich an der Luft in festem Zustand langsam, schneller in Benzol-Lösung zu Bis-[9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridyl]-peroxyd (s. u.). Beim Lösen in Salzsäure oder beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Benzol entsteht 9.10-Diphenyl-acridiniumchlorid.

Bis-[9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridyl]-peroxyd $C_{50}H_{36}O_2N_2 = NC_{25}H_{18}\cdot O\cdot O\cdot C_{25}H_{18}N$. *B.* s. o. — Hellgelbe Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 204—207° (C., *Am. Soc.* **36**, 2109). Sehr schwer löslich. — Gibt mit Mineralsäuren die entsprechenden Salze des 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyds.

P. Stammkerne $C_nH_{2n-25}N$.

1. Stammkerne $C_{19}H_{13}N$.

1. ***9-Phenyl-acridin*** $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 514*). Blaßgelbe Krystalle. F: 184°; die fast farblosen Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren blau (KEHRMANN, DANECKI, *B.* **49**, 1338). — Salze: K., D.; vgl. HANTZSCH, *B.* **44**, 1809. — Hydrochlorid. Ebullio-

skopisches Verhalten in Chloroform in Gegenwart von 9-Phenyl-acridin: HANTZSCH, O. K. HOFMANN, *B.* **44**, 1781. — Hydrojodid. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform in Gegenwart von 9-Phenyl-acridin: HA., Ho. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{19}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrubinrote Prismen. F: 139,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347).

9-Phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd bezw. 10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}ON$ *(S. 515)*. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — Fluoride. Vgl. hierüber HANTZSCH, *B.* **44**, 1812. — Chlorid $C_{20}H_{16}N \cdot Cl$. *B.* Aus dem nachfolgenden Salz $C_{20}H_{16}N \cdot Cl + HCl$ beim Erhitzen im Vakuum auf 150—160° oder beim Durchleiten von Luft durch die Suspension in Toluol bei 90—100° (CONE, *Am. Soc.* **34**, 1703). Lichtabsorption in Phenol + Benzol: HA., *B.* **44**, 1815. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform und in verd. Salzsäure: HA., *B.* **44**, 1827. Gibt beim Behandeln mit Quecksilber oder Silber in Nitrobenzol tiefgrüne Lösungen (C.). Einw. von Silber und Sauerstoff auf die Lösung in Nitrobenzol: C. — $C_{20}H_{16}N \cdot Cl + HCl$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd und Acetylchlorid in Chloroform mit Chlorwasserstoff (C.). — Jodid $C_{20}H_{16}N \cdot I$. Kryoskopisches Verhalten in Phenol und ebullioskopisches Verhalten in Pyridin: HA., O. K. HOFMANN, *B.* **44**, 1782. Lichtabsorption in Chloroform, Pyridin und Benzol + Phenol: HA., *B.* **44**, 1815. Absorptionsspektrum in Chloroform: HA., *B.* **44**, 1827. — Perchlorat $C_{20}H_{16}N \cdot ClO_4$. Gelbe Nadeln. Die Lösungen sind gelb mit Ausnahme der konz. Lösung in Pyridin, die rotbraun ist (HA., *B.* **44**, 1812). — $C_{20}H_{16}N \cdot Cl + AgCl$ (bei 120°). Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol + Benzol + Petroläther). Wird durch Wasser zersetzt (C.). — Rhodanid $C_{20}H_{16}N \cdot S \cdot CN$. Hellorangerote Prismen oder gelbes Krystallpulver (aus Wasser). Löst sich in Alkohol mit gelber, in Chloroform und Pyridin mit hellroter Farbe (HA., *B.* **44**, 1811). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: HA., Ho., *B.* **44**, 1782.

I. [Formel: C_6H_5; N; HO, CH_3] II. [Formel: $C(C_6H_5)(OH)$; $N(CH_3)$]

9-Phenyl-acridin-hydroxyäthylat, 10-Äthyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd bezw. 10-Äthyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON$ *(S. 517)*. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — Chlorid. Gelbgrün (HANTZSCH, *B.* **44**, 1814). — Jodid $C_{21}H_{18}N \cdot I$. Rot. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: H.

III. [Formel: C_6H_5; N; HO, C_2H_5] IV. [Formel: $C(C_6H_5)(OH)$; $N(C_2H_5)$]

9-Phenyl-acridin-hydroxyphenylat, 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyd bezw. 9-Oxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{19}ON$, Formel V bezw. VI *(S. 517)*. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. — *B.* {Die Carbinolbase entsteht ... (ULLMANN, MAAG, *B.* **40**, 2520}; vgl. CONE, *Am. Soc.* **36**, 2104). — Beim Zufügen von Zinkstaub zu einer siedenden essigsauren Lösung der Carbinolbase entsteht eine tiefrote Lösung (Bildung von 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridyl), die sich bei weiterem Kochen unter Bildung von 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin (S. 181) entfärbt (C., *Am. Soc.* **36**, 2110). 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridyl (S. 181) entsteht als Hauptprodukt bei der elektrolytischen Reduktion des Sulfats in wäßr. Lösung an einer Quecksilber-Kathode sowie (neben wenig 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin) bei der Reduktion des Chlorids oder Sulfats mit Zinkstaub in wäßr. Lösung (C., *Am. Soc.* **36**, 2105, 2107). — $C_{25}H_{18}N \cdot Cl$. *B.* Aus dem nachfolgenden Salz $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + HCl$ beim Erhitzen im Vakuum auf 150—160°, beim Lösen in Wasser und Versetzen mit Natriumchlorid (C., *Am. Soc.* **34**, 1699) oder besser beim Versetzen der Lösung in Chloroform mit Calciumcarbonat (C., *Am. Soc.* **36**, 2105). Citronengelbes Pulver (aus Chloroform + Benzol + Petroläther). Schmilzt beim Siedepunkt der Schwefelsäure noch nicht (C., *Am. Soc.* **34**, 1699). Unlöslich in Benzol und Petroläther, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Nitrobenzol und Chloroform (C., *Am. Soc.* **34**, 1699). Einw. von fein verteiltem Silber auf die Lösung in Nitrobenzol bei Abwesenheit oder Anwesenheit von Sauerstoff: C., *Am. Soc.* **34**, 1699; **36**, 2102, 2105. — $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + HCl$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyd und Acetylchlorid in Chloroform mit Chlorwasserstoff (C., *Am. Soc.* **34**, 1698). Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Chloroform + Benzol + Petroläther). — $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + AgCl$. Gelbe Nadeln und Tafeln (aus Nitrobenzol + Benzol + Petroläther). Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol, löslich in Wasser und Alkohol (C., *Am. Soc.* **34**, 1700).

V. [Formel: C_6H_5; N; HO, C_6H_5] VI. [Formel: $C(C_6H_5)(OH)$; $N(C_6H_5)$]

3.6 - Dibrom - 9 - phenyl - acridin - hydroxymethylat, 10 - Methyl - 3.6 - dibrom-9 - phenyl - acridiniumhydroxyd bezw. **10 - Methyl - 3.6 - dibrom - 9 - oxy - 9 - phenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{20}H_{15}ONBr_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — Bromid $C_{20}H_{14}Br_2N \cdot Br$. *B.* Durch Einw. von mehr als 6 Atomen Brom auf 1 Mol 10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin in Chloroform (KAUFMANN, WIDMER, *B.* **44**, 2063). Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 274° (unkorr.; Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. Die gelbe Lösung in Alkohol fluoresciert grün. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht 10-Methyl-3.6-dibrom-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (S. 234). Liefert beim Kochen mit Kaliumcyanid-Lösung 10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin.

2. ***2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin*** („α-Phenyl-β-naphthochinolin") $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 519)*. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) mit Natronkalk (CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II, 265; *G.* **46** I, 142; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] **23** II, 268; vgl. C., LUZZATTO, *R. A. L.* [5] **22** I, 306; *G.* **44** I, 68; C., ZERBINI, *G.* **50** II [1920], 319; C., *G.* **52** II [1922], 43). — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung 6-Phenyl-3-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) (C., *R. A. L.* [5] **23** II, 263; *G.* **46** I, 139; C., B.). — F: 188° (C., L.). — Vermehrt die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (C., L.).

2. **2.3-Diphenyl-indol, α.β-Diphenyl-indol** $C_{20}H_{15}N = C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{NH}>C \cdot C_6H_5$.

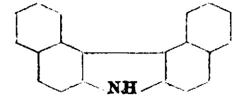
1-Methyl-2.3-diphenyl-indol $C_{21}H_{17}N = C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{N(CH_3)}>C \cdot C_6H_5$ *(S. 520)*. *B.* Beim Kochen von Benzoin mit Methylanilin und salzsaurem Methylanilin (RICHARDS, *Soc.* **97**, 978). — Nadeln (aus Eisessig). F: 137°.

1-Äthyl-2.3-diphenyl-indol $C_{22}H_{19}N = C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{N(C_2H_5)}>C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzoin mit Äthylanilin und salzsaurem Äthylanilin (RICHARDS, *Soc.* **97**, 978). — Prismen (aus Alkohol). F: 132,7°.

1.2.3-Triphenyl-indol $C_{26}H_{19}N = C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}>C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin und Diphenylamin beim Erhitzen mit Zinkchlorid (RICHARDS, *Soc.* **97**, 978). — Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). F: 186°.

Q. Stammkerne $C_nH_{2n-27}N$.

1. **3.4;5.6-Dibenzo-carbazol** $C_{20}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 526)*. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Kaliumjodid auf diazotiertes 2.2'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') (MASCARELLI, BRUSA, *R. A. L.* [5] **22** II, 496; *G.* **44** I, 555).



2. Stammkerne $C_{21}H_{15}N$.

1. ***2-Phenyl-6-α-naphthyl-pyridin*** $C_{21}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation des Oxims des ω-Cinnamal-α-acetonaphthons (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1864). — Hellgelbes Öl. Kp_{12}: 190—192°. — $2C_{21}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Nadeln (aus Wasser). F: 109°.

2. ***2.4-Diphenyl-chinolin, α.γ-Diphenyl-chinolin*** $C_{21}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 527)*. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von Benzanilid und Acetophenon im Rohr auf 200—230° in Gegenwart von Zinkchlorid (SPALLINO, SALIMEI, *G.* **42** I, 611). — Nadeln. F: 106—107°. Leicht

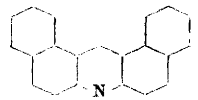
löslich in verd. Schwefelsäure und Salzsäure. — Hydrochlorid und Sulfat: Gelbe Nadeln. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 200°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 189°. Unlöslich in Alkohol und Äther.

3. **2.3.5-Triphenyl-pyrrol** $C_{22}H_{17}N = \begin{matrix} HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 528).* — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{22}H_{17}N + C_6H_3O_6N_3$. Purpurne Nadeln. F: 136,5° bis 137° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347).

4. **2-Triphenylmethyl-pyrrol, Triphenyl-α-pyrryl-methan** $C_{23}H_{19}N = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$ *(S. 529).* *B.* Aus Triphenylmethylchlorid und Pyrrol in Benzol (E. v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 523). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 258°.

R. Stammkerne $C_nH_{2n-29}N$.

1. **1.2;7.8-Dibenzo-acridin** $C_{21}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 530).* *B.* Aus β-Naphthylamin und Rongalit (Ergw. Bd. I, S. 302) in heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BINZ, MARX, *B.* **43**, 2347). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 216°.



2. **2.4.6-Triphenyl-pyridin, α.γ.α'-Triphenyl-pyridin** $C_{23}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 532).* *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 2-Oxy-2.4.6-triphenyl-α-pyran (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 448) in siedendem Methanol mit Ammoniak (DILTHEY, *J. pr.* [2] **94**, 71). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 2 Mol Acetophenon mit 1 Mol Benzamid auf 275° (PICTET, STEHELIN, *C. r.* **162**, 877; *C.* **1916** II, 492). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138,5° (korr.) (D.), 137° (P., ST.). Unlöslich in Wasser; krystallisiert aus konz. Salzsäure unverändert aus (P., ST.). — Pikrat $C_{23}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192,5° (P., ST.).

S. Stammkerne $C_nH_{2n-31}N$.

1. **Stammkerne** $C_{24}H_{17}N$.

1. ***2.3-Diphenyl-6.7-benzo-indol*** („α.β-Diphenyl-α-naphthindol") $C_{24}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

1.2.3-Triphenyl-6.7-benzo-indol („N.α.β-Triphenyl-α-naphthindol") $C_{30}H_{21}N = C_{10}H_6{<}{\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin und Phenyl-α-naphthylamin im Chlorwasserstoff-Strom bei 250° (RICHARDS, *Soc.* **97**, 979). — Nadeln (aus Eisessig). F: 253°.

2. ***2.3-Diphenyl-4.5-benzo-indol*** („α.β-Diphenyl-β-naphthindol") $C_{24}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

1.2.3-Triphenyl-4.5-benzo-indol („N.α.β-Triphenyl-β-naphthindol") $C_{30}H_{21}N = C_{10}H_6{<}{\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin und Phenyl-β-naphthylamin im Chlorwasserstoff-Strom bei 250° (RICHARDS, *Soc.* **97**, 979). — Nadeln (aus Eisessig). F: 172,5°.

2. **9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin** („9.9-Diphenyl-carbazin") $C_{25}H_{19}N = C_6H_4{<}{\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\NH\end{matrix}}{>}C_6H_4$ *(S. 535).* Beim Nitrieren mit einem Gemisch von stärkster Salpetersäure und Eisessig entstehen je nach den Mengenverhältnissen das 2.5- und 2.7-Dinitro-Derivat, 2.4.7-Trinitro-Derivat und 2.4.5.7-Tetranitro-Derivat (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 319, 322; vgl. K., RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* **4** [1921], 544).

10-Acetyl-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{27}H_{21}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2}{N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$ (*S. 535*). *B.* Beim Erwärmen von 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit Acetanhydrid und Zinkchlorid (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 317). — Liefert beim Behandeln mit stärkster Salpetersäure und Eisessig bei Zimmertemperatur und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin, eine geringe Menge 4-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin und höher nitrierte Derivate (K., G., TSCH., *Helv.* **2**, 318; vgl. K., RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* **4** [1921], 545).

2-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* **4** [1921], 545. — *B.* Neben einer geringen Menge 4-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin und höher nitrierten Produkten beim Behandeln von 10-Acetyl-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit stärkster Salpetersäure und Eisessig und Verseifen des Reaktionsprodukts durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (K., GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 318). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 300—301°; unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit orangegelber Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe unter Zersetzung; die Lösung in heißer alkoholischer Alkalilauge ist in dicker Schicht purpurrot (K., G., TSCH.). — Bei der Reduktion mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure in Alkohol + Benzol entsteht 2-Amino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin (K., G., TSCH., *Helv.* **2**, 384).

C(C6H5)2 · NO2 · NH

10-Acetyl-2-nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{27}H_{20}O_3N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2}{N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 319). Zur Bildung vgl. a. den vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol + Benzol). F: 215°.

4-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution und Bildung vgl. 2-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin (s. o.). — Rote Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 216—217° (K., R., SCH., *Helv.* **4** [1921], 545).

C(C6H5)2 · NH · NO2

2.5-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* **4** [1921], 546. — *B.* Entsteht neben 2.7-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin und geringen Mengen 2.4.7-Trinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin beim Behandeln von 5 g 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin in 50 cm³ Eisessig mit 2 cm³ stärkster Salpetersäure und 8 cm³ Eisessig unter schwacher Kühlung (K., GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 320). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 287—288°; sehr schwer löslich in siedendem Alkohol; die heiße alkoholische Lösung zeigt bei Zusatz von etwas Natronlauge in dünner Schicht eine grünlichgelbe, in dicker Schicht eine violettbraune Färbung (K., G., TSCH.). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Ferrichlorid das Chlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (K., G., TSCH., *Helv.* **2**, 387).

C(C6H5)2 · NO2 · NH · O2N

C(C6H5)2 · :NH2·Cl · N · H2N

2.7-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution und Bildung vgl. den vorangehenden Artikel. — Gelbe, schwach bläulich glänzende Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Beginnt bei 300° sich zu zersetzen; schmilzt bei ca. 322,5° (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 321). Die alkoh. Lösung zeigt bei Zusatz von etwas Natronlauge in dünner Schicht eine blaue, in dicker Schicht eine purpurrote Färbung (K., G., TSCH., *Helv.* **2**, 321). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Ferrichlorid das Chlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (K., G., TSCH., *Helv.* **2**, 389).

O2N · C(C6H5)2 · NO2 · NH

H2N · C(C6H5)2 · :NH2·Cl · N

2.4.7-Trinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{16}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* **4** [1921], 546. — *B.* Beim Behandeln von 1 g 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit 2,5 cm³ stärkster Salpetersäure und 17,5 cm³ Eisessig unter anfänglicher schwacher Kühlung (K., GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 321). Beim Nitrieren von 2.5- oder 2.7-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit stärkster Salpetersäure in Eisessig (K., G., TSCH.). — Orangegelbe, benzolhaltige Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 257—258° (K., G., TSCH.). Unlöslich in Wasser, sehr

O2N · C(C6H5)2 · NO2 · NH · NO2

schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol; die Lösung in alkoh. Alkalilauge ist fuchsinrot und wird bei Zusatz von wenig Wasser rotviolett (K., G., TSCH.). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Ferrichlorid das Chlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (K., G., TSCH., *Helv.* **2**, 390).

2.4.5.7-Tetranitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{15}O_8N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* **4** [1921], 546. — *B.* Beim Behandeln von 3 g 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit 12 cm³ stärkster Salpetersäure und 20 cm³ Eisessig (K., GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 322). — Hellorangegelbe Nadeln (aus Benzol + wenig Alkohol), die beim Erhitzen mit Benzol in ein hellgelbes Pulver übergehen. F: 266° (K., ROHR, *Helv.* **10** [1927], 601). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, leichter in Benzol + Alkohol; die Lösung in alkoh. Alkalilauge ist fuchsinrot und wird beim Verdünnen violett (K., G., TSCH.). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Ferrichlorid das Chlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (K., G., TSCH., *Helv.* **2**, 385, 391).

2.4.5.7 - Tetranitro - 9.9 - bis - [4 - nitro - phenyl] - 9.10-dihydro-acridin (?) $C_{25}H_{13}O_{12}N_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1 g 2.4-Dinitro-, 2.5-Dinitro- oder 2.4.7-Trinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit 15 cm³ stärkster Salpetersäure unter Kühlung (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 322). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 317—318° (teilweise Zers.) (K., G., TSCH.). Unlöslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig; die Lösung in alkoh. Alkalilauge ist fuchsinrot (K., G., TSCH.). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Luft das Chlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (K., G., TSCH., *Helv.* **2**, 385, 392).

T. Stammkerne $C_nH_{2n-33}N$.

5.8 - Diphenyl - 6.7 - benzo - chinolin („**Diphenylanthrapyridin**") $C_{25}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 2-[α-Oxy-benzhydryl]-3-benzoyl-pyridin (Syst. No. 3239) mit Natriumamalgam und Alkohol, löst das gelbe Reduktionsprodukt (F: 80—82°) in Benzol und versetzt die Benzol-Lösung mit konz. Schwefelsäure (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1245). — Hellgelbe Nadeln (durch Sublimation). — **Sulfat.** F: 246° (Zers.). Schwer löslich.

U. Stammkerne $C_nH_{2n-35}N$.

2.3.4.5 - Tetraphenyl - pyrrol, α.β.α'.β' - Tetraphenyl - pyrrol $C_{28}H_{21}N$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5$ *(S. 536)*. *B.* Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über Phenylbenzylketazin bei 180° (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **113**, 644). — Nadeln (aus Eisessig). F: 214—215°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird bei Zusatz einer Spur Nitrit oder Nitrat dunkelgrün.

V. Stammkerne $C_nH_{2n-37}N$.

2.3.4.6 - Tetraphenyl - pyridin, α.β.γ.α' - Tetraphenyl - pyridin $C_{29}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 538)*. *B.* Aus α-Oxy-ε-oxo-α.γ.δ.ε-tetraphenyl-α.γ-pentadien (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 454) und gesättigtem alkoholischem Ammoniak bei 5—10°, viel langsamer auch aus α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-β-amylen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 454) (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* **52**, 2042, 2048). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

W. Stammkerne $C_nH_{2n-39}N$.

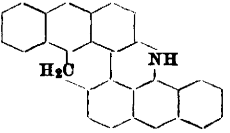
Dihydropyranthridin $C_{29}H_{19}N$ (Dihydroderivat des Stammkerns der nebenstehenden Formel). *B.* Durch 30-stdg. Erhitzen von Pyranthridon (Syst. No. 3236) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und gelbem Phosphor auf 205—210° (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* 51, 450). — Schwach gelbliche Nadeln oder Blättchen (aus Xylol). F: 302°. Sublimiert im Vakuum bei 180—200°. Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, Chinolin und Anilin. Die Lösungen in Chloroform und Pyridin fluorescieren schwach bläulich. Gibt mit konz. Salzsäure und Salpetersäure braunrote Salze. Löslich in heißer konzentrierter Salpetersäure mit purpurroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe, die oberhalb 100° unter Rückbildung von Pyranthridon in Fuchsinrot umschlägt. Gibt beim Sublimieren über dunkelrotglühendes Kupfer im Kohlendioxyd-Strom Pyranthridin (s. u.).

X. Stammkerne $C_nH_{2n-41}N$.

Stammkerne $C_{29}H_{17}N$.

1. *[Dinaphtho-2'.3':1.2;2''.3'':7.8-acridin]* („Dianthracenacridin") $C_{29}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bis-[2-oxy-anthryl-(1)]-methan (Ergw. Bd. VI, S. 530) beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 215—225° (ULLMANN, ÜRMÉNYI, *B.* 45, 2267). — Braungelbe Nadeln (aus Anilin). F: 348—349° (korr.). Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz, löslich in Benzol mit blauer Fluorescenz, in Eisessig mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz, in Pyridin mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd und Eisessig 1.2;7.8-Diphthalyl-acridin. — **Pikrat.** Scharlachrote Nadeln.

2. *Pyranthridin* $C_{29}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sublimieren von Dihydropyranthridin (s. o.) über dunkelrotglühendes Kupfer im Kohlendioxyd-Strom (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* 51, 451). — Rotbraune Blätter (aus Xylol), rote Nadeln (aus dem Dampf). F: 370° (unkorr.). Gibt mit konz. Schwefelsäure ein dunkelblaues Salz.



II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}ON$.

1. **4-Oxy-piperidin** $C_5H_{11}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ H_2C—NH—CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Oxy-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (EMMERT, DORN, *B.* **48**, 688; E., D. R. P. 292456; *C.* **1916** II, 41; *Frdl.* **13**, 862; KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 957). Bei Einw. von Wasserstoff auf 4-Oxy-pyridin in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (E.). — F: 86° (E., D.; E.), 86—87° (K., N.). Kp_{745}: 211—212° (korr.) (E., D.; E.); Kp_{748}: 212—213°; Kp_{32}: 136° (K., N.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin (E., D.). Zieht an der Luft Kohlendioxyd und Wasser an (E., D.; E.). — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 150° 4-Brom-piperidin; reagiert analog mit Jodwasserstoffsäure (K., N.). — Fällungsreaktionen: E., D.; E. — $C_5H_{11}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 146—148° (K., N.). Leicht löslich in Wasser; an der Luft zerfließlich (E., D.). — $2C_5H_{11}ON + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 263—266° (K., N.). Leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 206—209° (K., N.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (K., N.; E., D.). — $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 184—187° (Zers.) (K., N.).

4-Benzoyloxy-piperidin $C_{12}H_{15}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ H_2C—NH—CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Oxy-piperidins beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 120° (EMMERT, DORN, *B.* **48**, 689; E., D. R. P. 292846; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 861). — Öl. Kp_{12}: 169° bis 170°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in ca. 100 Tln. Wasser. — $C_{12}H_{15}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 230° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $C_{12}H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. — $2C_{12}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Schwer löslich in Wasser.

4-p-Toluyloxy-piperidin $C_{13}H_{17}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C—NH—CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Oxy-piperidins beim Erhitzen mit p-Toluylsäurechlorid auf 120° (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 861). — Hydrochlorid. F: 210°.

1-Methyl-4-oxy-piperidin $C_6H_{13}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus N-Methyl-γ-pyridon (S. 279) durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (EMMERT, D. R. P. 292871; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 863). — Kp: 200°.

1-Methyl-4-benzoyloxy-piperidin $C_{13}H_{17}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ H_2C—N(CH_3)—CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-4-oxy-piperidin und Benzoesäureanhydrid bei 120° (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 861). — Hydrochlorid. F: 215°.

1-Methyl-4-[4-nitro-benzoyloxy]-piperidin $C_{13}H_{16}O_4N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2 \\ H_2C—N(CH_3)—CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-4-oxy-piperidin und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Benzol (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 862). — F: 190°.

1-Methyl-4-o-toluyloxy-piperidin $C_{14}H_{19}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{———}N(CH_3)\text{———}CH_2 \end{array}$. *B.* Aus 1-Methyl-4-oxy-piperidin und o-Toluylsäurechlorid in siedendem Benzol (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 862). — Hydrochlorid. F: 208°.

1-Methyl-4-p-toluyloxy-piperidin $C_{14}H_{19}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{———}N(CH_3)\text{———}CH_2 \end{array}$. *B.* Aus 1-Methyl-4-oxy-piperidin und p-Toluylsäurechlorid in siedendem Benzol (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 862). — Hydrochlorid. F: 210°.

Carbanilsäureester des 1-Methyl-4-oxy-piperidins $C_{13}H_{18}O_2N_2 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{———}N(CH_3)\text{———}CH_2 \end{array}$. *B.* Aus 1-Methyl-4-oxy-piperidin und Phenylisocyanat (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 862). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

1-Methyl-4-[4-amino-benzoyloxy]-piperidin $C_{13}H_{18}O_2N_2 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{———}N(CH_3)\text{———}CH_2 \end{array}$. *B.* Aus 1-Methyl-4-[4-nitro-benzoyloxy]-piperidin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 862). — F: ca. 140°.

1-Äthyl-4-oxy-piperidin $C_7H_{15}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem N-Äthyl-γ-pyridon durch Einw. von Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (EMMERT, D. R. P. 292871; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 863). — Kp: 208—210°.

1-Äthyl-4-benzoyloxy-piperidin $C_{14}H_{19}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{———}N(C_2H_5)\text{———}CH_2 \end{array}$. *B.* Aus 1-Äthyl-4-oxy-piperidin beim Kochen mit Benzoylchlorid in Benzol (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 861). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: ca. 200°.

1-Nitroso-4-benzoyloxy-piperidin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{———}N(NO)\text{———}CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Durchleiten von Wasserdampf durch eine Lösung von salzsaurem 4-Benzoyloxy-piperidin und Kaliumnitrit in Wasser (EMMERT, DORN, *B.* **48**, 690). — Krystalle (aus Alkohol). F: 77—79° (bei schnellem Erhitzen).

2. Oxy-Verbindungen $C_6H_{13}ON$.

1. *2-[α-Oxy-äthyl]-pyrrolidin, Methyl-α-pyrrolidyl-carbinol* $C_6H_{13}ON = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2-Acetyl-pyrrol durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (HESS, *B.* **46**, 3123; BAYER & Co., D. R. P. 282456; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 799). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp_{759}: 187—192° (H.; vgl. B. & Co., D. R. P. 282456). Flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; nimmt aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd auf (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd und verd. Salzsäure auf 120° 1-Methyl-2-acetyl-pyrrolidin (S. 263) (H., MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1900). Beim Erwärmen mit Acetaldehyd in salzsaurer Lösung entsteht 1-Äthyl-2-acetyl-pyrrolidin (S. 263) (H., M., UI.; B. & Co., D. R. P. 291222; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 803).

2. *2-[β-Oxy-äthyl]-pyrrolidin, β-[α-Pyrrolidyl]-äthylalkohol* $C_6H_{13}ON = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \end{array}$. *B.* Aus β-[α-Pyrryl]-äthylalkohol beim Behandeln mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr und Eindampfen des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1893). — Dickflüssiges Öl von unangenehmem Geruch. Siedet im Hochvakuum bei 78—80°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Äther, schwer in Ligroin und Petroläther. Nimmt an der Luft Kohlendioxyd auf. — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° [N-Methyl-α-pyrrolidyl]-acetaldehyd (S. 263); mit Formaldehyd in Wasser im Rohr bei 110—124° erhält man 1-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-pyrrolidin.

1-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-pyrrolidin $C_7H_{15}ON = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \end{array}$. *B.* Aus 2-[β-Oxy-äthyl]-pyrrolidin beim Erhitzen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 110—124° (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1895). — Öl. Kp_{14}: 110—112°. Löslich in Wasser und Äther.

3. Oxy-Verbindungen $C_7H_{15}ON$.

1. ***2-[β-Oxy-äthyl]-piperidin, α-Pipecolylcarbinol, β-[α-Piperidyl]-äthylalkohol*** $C_7H_{15}ON$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (*S. 2*). Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung in schwach salzsaurer Lösung im Rohr auf 120—125° [N-Methyl-α-piperidyl]-acetaldehyd (S. 263) (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1899).

2. ***3-[α-Oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-β-piperidyl-carbinol*** $C_7H_{15}ON$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ / $H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H_2$

1-Äthyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[N-äthyl-β-piperidyl]-carbinol $C_9H_{19}ON$ = $H_2C—CH_2—CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ / $H_2\dot{C}\cdot N(C_2H_5)\cdot \dot{C}H_2$ (*S. 4*). *B.* Aus salzsaurem Methyl-[N-äthyl-β-piperidyl]-keton durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 120). — Kp_{721}: 221—223°. — $C_9H_{19}ON + HCl + 3HgCl_2$. Tafeln. F: 121°. Leicht löslich in heißem Wasser.

3. ***4-Oxy-2.6-dimethyl-piperidin*** $C_7H_{15}ON$ = $H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot H\dot{C}—NH—\dot{C}H\cdot CH_3$. *B.* Aus Lutidon (S. 204) durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (EMMERT, D. R. P. 292871; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 863). — Kp: 225—230°.

4-Oxy-1.2.6-trimethyl-piperidin $C_8H_{17}ON$ = $H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot H\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-lutidon (S. 281) durch Behandeln mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (EMMERT, D. R. P. 292871; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 863). — Kp: 215—220°.

4. ***2-[α-Oxy-propyl]-pyrrolidin, Äthyl-α-pyrrolidyl-carbinol*** $C_7H_{15}ON$ = $H_2C—CH_2$ / $H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Propionyl-pyrrol durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (HESS, *B.* **46**, 3124; BAYER & Co., D. R. P. 282456; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 800). — Hygroskopische Nadeln. Beginnt bei 50° zu schmelzen (H., *B.* **46**, 3124). Kp_{17}: 95—98°; Kp_{756}: 195—200° (H., *B.* **46**, 3124; B. & Co., D. R. P. 282456). — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° 1-Methyl-2-propionyl-pyrrolidin (S. 264) (H., *B.* **46**, 4107; B. & Co., D. R. P. 287802; *C.* **1915** II, 1033; *Frdl.* **12**, 800). Beim Erhitzen mit Formaldehyd und Ameisensäure in Wasser im Rohr auf 110—125° entsteht 1-Methyl-2-[α-oxy-propyl]-pyrrolidin (H., MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1905; B. & Co., D. R. P. 297847; *C.* **1917** II, 146; *Frdl.* **13**, 860).

1-Methyl-2-[α-oxy-propyl]-pyrrolidin $C_8H_{17}ON$ = $H_2C—CH_2$ / $H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-[α-Oxy-propyl]-pyrrolidin durch Behandeln mit Methyljodid in Äther (HESS, *B.* **46**, 3125). Beim Erhitzen von 2-[α-Oxy-propyl]-pyrrolidin mit Formaldehyd und Ameisensäure in Wasser im Rohr auf 110—125° (H., MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1905; BAYER & Co., D. R. P. 297847; *C.* **1917** II, 146; *Frdl.* **13**, 860). — Hygroskopische Nadeln. Beginnt bei 45° zu schmelzen; Kp_{757}: 190—195°; Kp_{17}: 92—95° (H.). Kp_{14-15}: 83°; schwerer löslich in heißem als in kaltem Wasser (H., M., UI.; B. & Co.). — Pikrat $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154° (H., M., UI.).

5. ***2-[β-Oxy-propyl]-pyrrolidin, β-[α-Pyrrolidyl]-isopropylalkohol*** $C_7H_{15}ON$ = $H_2C—CH_2$ / $H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus β-[α-Pyrryl]-isopropylalkohol beim Behandeln mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (HESS, *B.* **46**, 3121; BAYER & Co., D. R. P. 283333; *C.* **1915** I, 927; *Frdl.* **12**, 799). — Dickflüssiges Öl. Kp_{15}: 115—120°; leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln (H., *B.* **46**, 3122; B. & Co., D. R. P. 283333). — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° 1-Methyl-2-acetonyl-pyrrolidin (H., *B.* **46**, 4111; B. & Co., D. R. P. 287802; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 800).

1-Methyl-2-[β-oxy-propyl]-pyrrolidin $C_8H_{17}ON$ = $H_2C—CH_2$ / $H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[β-Oxy-propyl]-pyrrolidin bei Einw. von Methyljodid in Äther (HESS, *B.* **46**, 3122). — Kp_{16}: 98—103°.

4. Oxy-Verbindungen $C_8H_{17}ON$.

1. ***5-Oxy-2-propyl-piperidin, Pseudoconhydrin*** $C_8H_{17}ON$ = $\begin{matrix} HO\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (S. 4). Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 413.

2. ***2-[α-Oxy-propyl]-piperidin, Äthyl-α-piperidyl-carbinol*** $C_8H_{17}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

a) ***Hochschmelzendes Äthyl-α-piperidyl-carbinol*** $C_8H_{17}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

α) ***Rechtsdrehende Form des hochschmelzenden Äthyl-α-piperidyl-carbinols, Conhydrin*** $C_8H_{17}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (S. 5). Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 413. $[\alpha]_D^{16}$: +7,1° (Alkohol; p = 5) (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1402). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: ca. 2×10^{-4} (berechnet aus der elektrometrischen Titration mit Salzsäure) (v. WEISSE, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* **14**, 275).

N-Methyl-conhydrin $C_9H_{19}ON = C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot C_5H_9N\cdot CH_3$. *B.* Aus Conhydrin durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und verd. Ameisensäure im Rohr auf 130—140° (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1402). — Kp_{19-20}: 102—103° (H., EI.). $[\alpha]_D^{20}$: —42,1° (Wasser; p = 6,6); $[\alpha]_D^{20}$: —39,4° (Alkohol; p = 11) (H., *B.* **52**, 980); $[\alpha]_D^{17}$: —17,2° (Schwefelsäure; p = 10) (H., *B.* **52**, 979 Anm. 2). — Liefert beim Behandeln mit Chromtrioxyd in Eisessig linksdrehendes 2-Propionyl-piperidin (H., EI.; vgl. H., GRAU, *A.* **441** [1925], 112).

N.N-o-Xylylen-conhydriniumhydroxyd $C_{16}H_{25}O_2N$ = $C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot C_5H_9N(OH){<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht aus Conhydrin beim Kochen mit o-Xylylenbromid in alkoh. Kalilauge (SCHOLTZ, *B.* **44**, 487). — **Bromid.** Sirup. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{16}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 232° (Zers.).

β) ***Inaktive Form des hochschmelzenden Äthyl-α-piperidyl-carbinols*** $C_8H_{17}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (S. 6). *B.* Neben niedrigschmelzendem Äthyl-α-piperidyl-carbinol aus Äthyl-α-pyridyl-carbinol durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (LAUTENSCHLÄGER, ONSAGER, *B.* **51**, 604) sowie bei der Reduktion von Äthyl-α-pyridyl-keton mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin (HESS, *B.* **52**, 988); die Trennung von dem niedrigschmelzenden Diastereoisomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Äther (H., *B.* **53** [1920], 137).

N-Methylderivat $C_9H_{19}ON$ = $\begin{matrix} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus hochschmelzendem inaktivem Äthyl-α-piperidyl-carbinol durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und verd. Ameisensäure im Rohr auf 125—130° (HESS, *B.* **52**, 989). — Öl. Kp_{14}: 96—97°.

b) ***Niedrigschmelzendes Äthyl-α-piperidyl-carbinol*** $C_8H_{17}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (S. 7). *B.* Neben hochschmelzendem Äthyl-α-piperidyl-carbinol aus Äthyl-α-pyridyl-carbinol bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (LAUTENSCHLÄGER, ONSAGER, *B.* **51**, 604) sowie aus Äthyl-α-pyridyl-keton bei der Reduktion mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin (HESS, *B.* **52**, 988); die Trennung von dem hochschmelzenden Diastereoisomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Äther (H., *B.* **53** [1920], 137). — F: 67—68° (H., *B.* **53**, 137).

N-Methylderivat $C_9H_{19}ON$ = $\begin{matrix} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus niedrigschmelzendem Äthyl-α-piperidyl-carbinol beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und verd. Ameisensäure im Rohr auf 125—130° (HESS, *B.* **52**, 989). — Öl. Kp_{15}: 91—101° (H., *B.* **53** [1920], 137).

3. ***2-[β-Oxy-propyl]-piperidin, Methyl-α-pipecolyl-carbinol,*** Methyl-α-pipecolyl-alkin $C_8H_{17}ON = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3}$.

Sterisch nicht einheitliches, inaktives Methyl-α-pipecolyl-carbinol $C_8H_{17}ON = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3}$ *(S. 7)*. *B.* Aus Methyl-α-picolyl-carbinol bei Einw. von Wasserstoff in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Platinmohr oder kolloidalem Platin (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1904; H., UI., EICHEL, *B.* **50**, 348). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat auf 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin (H., EI., UI., *B.* **50**, 363). — Tafeln (aus Petroläther). Kp_{22-23}: 111° bis 117° (H., M., UI.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung 2-Acetonyl-piperidin (H., EI., *B.* **50**, 1404; MEISENHEIMER, MAHLER, *A.* **462** [1928], 305, 313; H., LITTMANN, *A.* **494** [1932], 15). Beim Erhitzen mit Formaldehyd und Ameisensäure in Wasser im Rohr auf 140° erhält man das N-Methylderivat (s. u.) (H., UI., EI., *B.* **50**, 349); bei Einw. von 40%iger Formaldehyd-Lösung bei Zimmertemperatur entsteht eine Verbindung $C_9H_{17}ON$ (s. u.) (H., EI., *B.* **50**, 1412; vgl. H., M., UI., *B.* **48**, 1904); mit Formaldehyd-Lösung und Salzsäure im Rohr bei 137° bildet sich eine Verbindung $C_{10}H_{19}ON$ (s. u.) (H., EI., *B.* **50**, 1409; vgl. H., CORLEIS, *B.* **54** [1921], 3013 Anm. 1). — $C_8H_{17}ON + HCl$. Tafeln (aus Alkohol + Aceton). F: 133° (H., UI., EI.).

S. 7, Z. 11—10 v. u. statt „Methyl-α-pyridyl-carbinol (S. 50)" lies „Methyl-α-picolyl-carbinol (S. 56)".

Verbindung $C_9H_{17}ON$, vielleicht nebenstehender Formel entsprechend (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1408). — *B.* Aus Methyl-α-pipecolyl-carbinol (s. o.) beim Behandeln mit 40%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung bei Zimmertemperatur (H., EI., *B.* **50**, 1412; vgl. H., MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1904). — Kp_{19}: 82—84°; Kp_{738}: 210° (geringe Zers.) (H., M., UI.); Kp_{28}: 108—111° (H., EI.). — Chloroaurat. Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). Schmilzt bei 115—116° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 139° klar wird (H., M., UI.). — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163° (H., EI.).

[Formel: $H_2C\langle CH_2 \rangle CH_2$ / H_2C—N$\langle$CH—$CH_2\rangle$CH·CH_3, CH_2—O]

Verbindung $C_{10}H_{19}ON$. Über die Konstitution kann vorläufig nichts ausgesagt werden (vgl. HESS, CORLEIS, *B.* **54** [1921], 3013 Anm. 1). — *B.* Aus Methyl-α-pipecolyl-carbinol (s. o.) beim Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure im Rohr auf 137° (H., EICHEL, *B.* **50**, 1409). — Kp_{23}: 103—107°. — Liefert beim Behandeln mit Kalilauge und Destillieren mit Wasserdampf eine Verbindung $C_9H_{17}ON$, deren Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$ bei 192° bis 193° schmilzt (H., EI.). Bei Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat in Wasser entsteht Methyl-α-pipecolyl-carbinol (H., EI.). — Pikrat $C_{10}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 190° (H., EI.). — Pikrolonat $C_{10}H_{19}ON + C_{10}H_8O_5N_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 193° (H., EI.).

Hydroxymethylat der Verbindung $C_{10}H_{19}ON$, $C_{11}H_{23}O_2N = C_{10}H_{19}ON(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus der Verbindung $C_{10}H_{19}ON$ und Methyljodid in Methanol (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1410). — $C_{11}H_{22}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

N-Methylderivat $C_9H_{19}ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CH_3$ *(vgl. S. 8)*. Sterisch nicht einheitlich. — *B.* Aus Methyl-α-pipecolyl-carbinol vom Schmelzpunkt 69—70° beim Erhitzen mit Formaldehyd und Ameisensäure in Wasser im Rohr auf 140° (HESS, UIBRIG, EICHEL, *B.* **50**, 349). — Kp_{10}: 104—107°. Löslichkeit in Wasser: H., UI., EI. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin (H., EI., UI., *B.* **50**, 361; MEISENHEIMER, MAHLER, *A.* **462** [1928], 310; H., LITTMANN, *A.* **494** [1932], 16). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid ein O-Acetyl-derivat $C_{11}H_{21}O_2N$ (Kp_{17}: 109—112°), beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein O-Benzoyl-derivat $C_{16}H_{23}O_2N$ (Kp_{16}: 176—178°) (H., UI., EI.). — Pikrat $C_9H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 178° (H., UI., EI.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther.

4. ***2-Methyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[2-methyl-piperidyl-(3)]-carbinol*** $C_8H_{17}ON = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3}$.

1.2-Dimethyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[1.2-dimethyl-piperidyl-(3)]-carbinol $C_9H_{19}ON = \frac{H_2C—CH_2—CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3}{H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3}$ *(S. 8)*. Kp_{716}: 224—226° (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 106). — $C_9H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 148°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{19}ON + HCl + 6HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 170—172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_9H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

1-Äthyl-2-methyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[1-äthyl-2-methyl-piperidyl-(3)]-carbinol $C_{10}H_{21}ON = \frac{H_2C—CH_2—CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3}{H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$ (*S. 9*). Kp_{722}: 234° bis 236° (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 129).

5. ***2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidin, β-[6-Methyl-piperidyl-(2)]-äthylalkohol*** $C_8H_{17}ON = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH}$.

a) ***Feste Form, α-Form*** $C_8H_{17}ON = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH}$. *B.* Neben der flüssigen Form (s. u.) und anderen Produkten aus 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (LÖFFLER, REMMLER, *B.* **43**, 2049; HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1896). — Tafeln (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (BLASS, *Z. Kr.* **48**, 43; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 714). F: 95—96° (L., R.), 99° (H., M., UI.). Schwer löslich in kaltem Äther (H., M., UI.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure [6-Methyl-piperidyl-(2)]-essigsäure (L., R.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 135° erhält man das Hydrojodid des 2-Methyl-6-[β-jod-äthyl]-piperidins (L., R.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 130° entsteht 2-Methyl-6-vinyl-piperidin (L., R.). 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidin liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd und Ameisensäure in Wasser im Rohr auf 130—140° das N-Methylderivat (s. u.) (H., UI., EICHEL, *B.* **50**, 347). Beim Erhitzen mit salzsaurer Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 137—140° erhält man die α-Form des [1.6-Dimethyl-piperidyl-(2)]-acetaldehyds (S. 270) (H., M., UI.). — Physiologisches Verhalten: L., R. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Flocken. F: 104° (L., R.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 180—181° (L., R.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Pikrat. Blättchen (aus Alkohol). F: 127° (L., R.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

O-Acetylderivat $C_{10}H_{19}O_2N = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Aus festem 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidin bei Einw. von 1 Mol Acetanhydrid in Eisessig bei 0° (LÖFFLER, REMMLER, *B.* **43**, 2058). — Flüssigkeit. Kp_{25}: 105—110°. — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 118°.

N-Methylderivat $C_9H_{19}ON = \frac{H_2C—CH_2—CH_2}{CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH}$. *B.* Aus festem 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidin durch Erhitzen mit Formaldehyd, Ameisensäure und Wasser im Rohr auf 130—140° (HESS, UIBRIG, EICHEL, *B.* **50**, 347). — Kp_{18}: 114—118°. Löslich in Wasser.

N-Methyl-O-acetyl-derivat $C_{11}H_{21}O_2N = \frac{H_2C—CH_2—CH_2}{CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Acetanhydrid (HESS, UIBRIG, EICHEL, *B.* **50**, 347). — Öl. Kp_{16}: 114—119°. Löst sich in Wasser leichter in der Kälte als in der Wärme.

O.N-Diacetylderivat $C_{12}H_{21}O_3N = \frac{H_2C—CH_2—CH_2}{CH_3\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Aus festem 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidin beim Behandeln mit 2 Mol Acetanhydrid auf dem Wasserbad (LÖFFLER, REMMLER, *B.* **43**, 2058). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{25}: 190—200°. — Liefert beim Kochen mit 1%iger alkoholischer Salzsäure festes 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidin.

b) ***Flüssige Form, β-Form*** $C_8H_{17}ON = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH}$. *B.* Neben der festen Form (s. o.) und anderen Produkten aus 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (LÖFFLER, REMMLER, *B.* **43**, 2049; HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1896). — Dickflüssiges Öl. Kp_{22}: 115—117° (H., M., UI.). — Liefert beim Erhitzen mit salzsaurer Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° die β-Form des [1.6-Dimethyl-piperidyl-(2)]-acetaldehyds (S. 271) (H., M., UI.). — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver. F: 99—100° (L., R.). — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 198° bis 199° (L., R.). — Pikrat. Nadeln. F: 187° (L., R.).

6. ***4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, „Vinyldiacetonalkamin“*** $C_8H_{17}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

4-Benzoyloxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, „O-Benzoyl-vinyldiacetonalkamin“ $C_{15}H_{21}O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

a) Feste Form, α-Form *(S. 9)*. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (HARRIES, *A*. **417**, 176). — Zur physiologischen Wirkung der Base und ihrer Salze, besonders des Hydrochlorids (β-Eucain), vgl. GROS, *Ar. Pth*. **62**, 381; **63**, 87; G., HARTUNG, *Ar. Pth*. **64**, 69. — Nachweis von β-Eucain: PUTT, *C*. **1912** II, 1948. — Hydrochlorid. 1 Tl. löst sich in 27 Tln. heißem Wasser (HARRIES). Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: BERCZELLER, SEINER, *Bio. Z*. **84**, 98. — Nitrat. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 160° (unscharf) (HARRIES). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 237° (HARRIES). — Pikrat. Gelbe Blättchen. F: 265° (HARRIES). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

b) Flüssige Form, β-Form. *B*. Aus dem salzsauren Salz der β-Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Erhitzen mit Benzoylchlorid (HARRIES, *A*. **417**, 177). — Öl. Erscheint in dicker Schicht rot. $Kp_{18,5}$: 188°. D_{25}^{25}: 1,0467. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{15}H_{21}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Wasser, Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 259°. — Nitrat. Krystalle (aus Wasser). F: 214° (Zers.). Unlöslich in Alkohol. — $2C_{15}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 237° (Zers.). — Pikrat. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidin, „N-Methyl-vinyldiacetonalkamin“ $C_9H_{19}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

a) Flüssige Form, α-Form *(S. 10)*. *B*. Aus der α-Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Erwärmen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung (HARRIES, *A*. **417**, 178). — Kp: 218° bis 220°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1.2.2.6-Tetramethyl-piperidon-(4) (H., *A*. **417**, 167).

b) Feste Form, β-Form *(S. 10)*. *B*. Aus der β-Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Erwärmen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung (HARRIES, *A*. **417**, 178). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1.2.2.6-Tetramethyl-piperidon-(4) (H., *A*. **417**, 167).

4-Benzoyloxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidin, „O-Benzoyl-N-methyl-vinyldiacetonalkamin“ $C_{16}H_{23}O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC—N(CH_3)—C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

a) α-Form. *B*. Aus dem Hydrochlorid der α-Form des 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidins beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 120° (HARRIES, *A*. **417**, 179). — Hellgelbes Öl. Kp_{16}: 194—195°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{16}H_{23}O_2N + HCl$. F: 192°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{16}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 208° (Zers.). — Pikrat. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180—181°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

b) β-Form *(S. 10)*. *B*. Aus dem Hydrochlorid der β-Form des 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidins beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 120° (HARRIES, *A*. **417**, 180). — Hellgelbes Öl. Kp_{15}: 195°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. F: 58°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat. Prismen. F: 163° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — $2C_{16}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 218° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 213°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-Nitroso-4-oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, „Vinyldiacetonalkanitrosamin“ $C_8H_{16}O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC—N(NO)—C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B*. Aus der α-Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Erwärmen mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (HARRIES, *A*. **417**, 187). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 92°. Löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B*. Aus der β-Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Erwärmen mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (HARRIES, *A*. **417**, 188). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 60°. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

7. ***2-[α-Oxy-butyl]-pyrrolidin, Propyl-α-pyrrolidyl-carbinol*** $C_8H_{17}ON$ = H_2C——CH_2 / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Butyryl-pyrrol durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* 48, 1902; H., UI., EICHEL, *B.* 50, 346 Anm. 1). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61—62°; Kp_{19}: 102—104° (H., M., UI.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 2) und rotem Phosphor im Rohr auf 125—135° 2-Butyl-pyrrolidin (H., *B.* 52, 1638). Beim Erhitzen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung auf 125—130° erhält man 1-Methyl-2-butyryl-pyrrolidin (S. 272) (H., M., UI.); mit wäßr. Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Ameisensäure bei 105—110° entsteht 1-Methyl-2-[α-oxy-butyl]-pyrrolidin (H., UI., EI.). — Pikrat $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 103° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 110° klar wird (H., M., UI.).

1-Methyl-2-[α-oxy-butyl]-pyrrolidin $C_9H_{19}ON$ = H_2C——CH_2 / $H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-[α-Oxy-butyl]-pyrrolidin beim Erwärmen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Ameisensäure im Rohr auf 105—110° (HESS, UIBRIG, EICHEL, *B.* 50, 346). — Kp_{16}: 89—92°; schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (H., UI., EI.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung 2-Butyryl-pyrrolidin neben Hygrinsäure und Buttersäure (H., EI., UI., *B.* 50, 358). — Pikrat $C_9H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114° (H., UI., EI.). Schwer löslich in Äther.

1-Methyl-2-[α-acetoxy-butyl]-pyrrolidin $C_{11}H_{21}O_2N$ = H_2C——CH_2 / $H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-2-[α-oxy-butyl]-pyrrolidin beim Erhitzen mit Acetanhydrid (HESS, UIBRIG, EICHEL, *B.* 50, 347). — Kp_{13}: 94—97°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem, noch schwerer in heißem Wasser.

5. 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, Triacetonalkamin $C_9H_{19}ON$ =

$H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C$—NH—$C(CH_3)_2$ *(S. 12)*. *B.* Aus 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin beim Kochen mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (HARRIES, *A.* 417, 121).

4-Benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, O-Benzoyl-triacetonalkamin $C_{16}H_{23}O_2N$ = $H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C$——NH——$C(CH_3)_2$ *(S. 12)*. *B.* Aus Triacetonalkamin und Benzoylchlorid in Pyridin (CLARKE, FRANCIS, *B.* 45, 2060). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97—98°. — Physiologische Wirkung des Lactats: CL., FR. — Hydrochlorid. F: 240°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Lactat $C_{16}H_{23}O_2N + C_3H_6O_3$. Schmilzt unscharf bei ca. 100°. Sehr leicht löslich in Wasser.

1-Benzoyl-4-benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, O.N-Dibenzoyl-triacetonalkamin $C_{23}H_{27}O_3N$ = $H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C$—$N(CO\cdot C_6H_5)$—$C(CH_3)_2$. *B.* Aus Triacetonalkamin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkalilauge (CLARKE, FRANCIS, *B.* 45, 2060). — Enthält nach dem Umlösen aus Alkohol 1 Mol Wasser. F: 200°.

1-Nitroso-4-oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{18}O_2N_2$ = $H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C$—N(NO)—$C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von schwefelsaurem Triacetonalkamin in Wasser mit Kaliumnitrit (CLARKE, FRANCIS, *B.* 45, 2062). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 93°. — Liefert bei Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure Triacetonalkamin.

6. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{23}ON$.

1. ***4-Oxy-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin, Isovalerdiacetonalkamin*** $C_{11}H_{23}ON$ = $H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC$—NH—$C(CH_3)_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form *(S. 13)*. Die Trennung von der höherschmelzenden Form erfolgt durch Überführung des bei der Reduktion von 2.2-Dimethyl-6-isobutyl-piperidon-(4) erhaltenen Gemisches in die Hydrochloride; das Hydrochlorid der höherschmelzenden

Form krystallisiert, während das der niedrigerschmelzenden Form ölig ist (HARRIES, *A.* **417**, 127). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65°.

b) Höherschmelzende Form *(S. 13)*. Trennung von der niedrigerschmelzenden Form s. S. 195. — Hygroskopisch. F: 91—92° (HARRIES, *A.* **417**, 127). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther. — $C_{11}H_{23}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 215°.

2. ***4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-4-äthyl-piperidin*** $C_{11}H_{23}ON$ = $H_2C \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C$——NH——$C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidon-(4) beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (CLARKE, FRANCIS, *B.* **45**, 2062). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62°. Sehr leicht löslich in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen des Hydrojodids entsteht das Hydrojodid des 2.2.6.6-Tetramethyl-4-äthyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridins. — $2C_{11}H_{23}ON + 2HI + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 195°.

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$.

1. **4-Oxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, 4-Oxy-Δ^3-piperidein** C_5H_9ON = $H_2C \cdot C(OH):CH$ / H_2C—NH—CH_2. Ist desmotrop mit γ-Piperidon (S. 262).

4-Methoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_6H_{11}ON$ = $H_2C \cdot C(O \cdot CH_3):CH$ / H_2C——NH——CH_2. *B.* Aus 4-Methoxy-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 960). — Kp_{11}: ca. 61—65°. Zieht aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd an. — Liefert beim Abdampfen mit Salzsäure γ-Piperidon (S. 262). — $C_6H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Rote zersetzliche Krystalle.

4-Phenoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_{11}H_{13}ON$ = $H_2C \cdot C(O \cdot C_6H_5):CH$ / H_2C——NH——CH_2. *B.* Aus 4-Phenoxy-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 960). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{13}: ca. 143—146°. — Liefert beim Abdampfen mit Salzsäure γ-Piperidon (S. 262).

2. **3-Oxy-nortropan, Nortropanol-(3) und Norpseudotropanol-(3), Nortropin und Norpseudotropin** $C_7H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—CH—CH_2 / | NH CH·OH / H_2C—CH—CH_2

a) ***Nortropanol-(3), Nortropin, Tropigenin*** $C_7H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 15)*. *B.* Aus Nor-l-hyoscyamin bei der Hydrolyse mit Barytwasser (CARR, REYNOLDS, *Soc.* **101**, 957). Aus O-Acetyl-N-cyan-nortropin (S. 199) durch Kochen mit Salzsäure (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 301870; *C.* **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 854). — F: 161°; Kp: 233° (C., R.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—205° Nortropan (S. 34) (HESS, *B.* **51**, 1014). Das Hydrochlorid gibt mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das Nitrit, beim Erwärmen auf dem Wasserbad Pseudonitrosotropigenin (s. u.), in warmer salzsaurer Lösung neben Pseudonitrosotropigenin geringe Mengen eines in Äther löslichen Produkts (Hydrat des Nitrosotropigenins?), das sich bei ca. 160° zersetzt (ODDO, CESARIS, *G.* **44** II, 219). — $C_7H_{13}ON + HNO_2$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Wird bei ca. 100° gelb; F: 160° (ODDO, CESARIS, *G.* **44** II, 219; vgl. a. MERLING, *A.* **216**, 346). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (O., C.; M.). Liefert beim Kochen mit verd. Essigsäure Pseudonitrosotropigenin (s. u.) (O., C.). — $C_7H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. F: 217° (C., R.). — Salz der Tropasäure. Krystalle (aus Wasser). F: 165° (C., R.).

H_2C—CH—CH_2 / | NH CH·OH / H_2C—CH—CH_2

Pseudonitrosotropigenin $C_7H_{12}O_2N_2$. *B.* Aus Nortropin-hydrochlorid und Natriumnitrit beim Eindampfen einer essigsauren Lösung oder beim Erwärmen in salzsaurer Lösung (ODDO, CESARIS, *G.* **44** II, 221, 223). Beim Kochen von Nortropin-nitrit mit verd. Essigsäure (O., C., *G.* **44** II, 224). — Nadeln (aus Äther). F: 195—196°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Wasser. — Gegen Alkalien beständig. Beim Kochen mit Salzsäure erhält man Nortropin und andere Produkte. Zeigt keine Nitroso-Reaktionen.

Funktionelle Derivate des Nortropins.

A. Derivate des Nortropins, die nur durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

Tropasäure-nortropylester $C_{16}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—CH—CH_2 | NH CH·O·CO·CH(C_6H_5)·CH_2·OH | H_2C—CH—CH_2

a) [l-Tropasäure]-nortropylester, Nor-l-hyoscyamin („Pseudohyoscyamin") $C_{16}H_{21}O_3N$ = HNC_7H_{11}·O·CO·CH(C_6H_5)·CH_2·OH *(S. 16)*. *V.* In der Wurzel von Scopolia japonica (CARR, REYNOLDS, *Soc.* **101**, 946). In Datura Metel und Datura meteloides (C., R., *Soc.* **101**, 950). — *Gewinnung.* Man trennt Nor-l-hyoscyamin von dem neben ihm in den Wurzeln von Scopolia japonica vorkommenden Hyoscyamin, indem man die ammoniakalische Lösung der Alkaloide zuerst mit Äther (Entfernung von Hyoscyamin) und dann mit Chloroform extrahiert; die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Krystallisation des Oxalats (C., R., *Soc.* **101**, 952). — 1 g löst sich bei 14° in 270 cm^3 Wasser, schwer löslich in Aceton. — Wird bei der Einw. von alkoh. Natronlauge zum Teil verseift, zum Teil zu Noratropin racemisiert. Gibt mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung ein in Äther lösliches Nitrosamin. Liefert mit Methyljodid in Methanol Hyoscyamin. — Wirkt nur ca. $^1/_8$ so stark mydriatisch wie Hyoscyamin (LAIDLAW, *Soc.* **101**, 948). — $C_{16}H_{21}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 207°. — $2C_{16}H_{21}O_3N + H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln (aus Aceton und Wasser). F: 249°. 1 g löst sich bei 15° in 5 cm^3 Wasser. — Pikrat. Nadeln. F: 220°. — Oxalat $2C_{16}H_{21}O_3N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Aceton und Wasser). F: 245—246°. 1 g löst sich bei 15° in 20 cm^3 Wasser.

b) [dl-Tropasäure]-nortropylester, Noratropin $C_{16}H_{21}O_3N$ = HNC_7H_{11}·O·CO·CH(C_6H_5)·CH_2·OH. *B.* Aus Nor-l-hyoscyamin durch Einw. von ca. 0,5 Mol alkoh. Natronlauge in der Kälte (CARR, REYNOLDS, *Soc.* **101**, 955). — Krystalle (aus Aceton). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwerer in Äther, Aceton und Wasser. — Gibt mit Methyljodid in Methanol Atropin. — Wirkt nur ca. $^1/_8$ so stark mydriatisch wie Atropin (LAIDLAW, *Soc.* **101**, 949). — $C_{16}H_{21}O_3N + H_2O$. F: 73°. — $C_{16}H_{21}O_3N + HCl$. Seidige Fasern (aus Alkohol und Aceton). F: 193°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Aceton. — $2C_{16}H_{21}O_3N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 257°. Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton. — $C_{16}H_{21}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Pikrat. Nadeln. F: 227°. — Oxalat $2C_{16}H_{21}O_3N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 247° bis 248°. 1 g löst sich bei 15° in 130 cm^3 Wasser.

B. Derivate des Nortropins, die durch Veränderung am Stickstoff (bezw. am Stickstoff und am Hydroxyl) entstanden sind.

Tropanol-(3), Tropin $C_8H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 16)*.

H_2C—CH——CH_2 | N·CH_3 CH·OH | H_2C—CH——CH_2

Absorptionsspektrum im Ultraviolett: GOMPEL, HENRI, *C. r.* **156**, 1542. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen von Tropin und Tropin-hydrochlorid und von Tropin in Natronlauge bei 10°, 25° und 50°: LUNDÉN, *J. Chim. phys.* **8**, 331. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,74 \times 10^{-4}$ (L.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—200° Tropan (HESS, *B.* **51**, 1013). Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: WILLSTÄTTER, HUG, *H.* **79**, 161. — Tropin wird nach Verfütterung an Kaninchen nur zum Teil wieder ausgeschieden, der Rest wird im Organismus verbrannt (HEFFTER, FICKEWIRTH, *Bio. Z.* **40**, 46). Einfluß auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 304.

Essigsäure-tropylester, Acetyltropein $C_{10}H_{17}O_2N$ = CH_3·NC_7H_{11}·O·CO·CH_3 *(S. 18)*. Liefert bei der Einw. von Bromcyan in Chloroform bei 65° O-Acetyl-N-cyan-nortropin (S. 199) (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 301870; *C.* **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 854).

Atropasäure-tropylester, Atropoyltropein, Apoatropin (Atropamin) $C_{17}H_{21}O_2N$ = CH_3·NC_7H_{11}·O·CO·C(:CH_2)·C_6H_5 *(S. 20)*. Quantitative Bestimmung der Absorption ultravioletter Strahlen durch Apoatropin in alkoh. Lösung: GOMPEL, HENRI, *C. r.* **156**, 1543. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **32**, 120. — $C_{17}H_{21}O_2N + HCl$. Optisches Verhalten der Krystalle: B., *M.* **31**, 413. — Sulfat. Optisches Verhalten der Krystalle: B., *M.* **31**, 414.

Dimerer (?) Atropasäure-tropylester, dimeres (?) Atropoyltropein, Belladonnin $(C_{17}H_{21}O_2N)_2$ *(S. 21)*. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **32**, 123.

Mandelsäure-tropylester, Phenylglykoloyl-tropein, „Homatropin" $C_{16}H_{21}O_3N$ = CH_3·NC_7H_{11}·O·CO·CH(OH)·C_6H_5 *(S. 23)*. Optisches Verhalten der Krystalle von Homatropin und seinen Salzen: BOLLAND, *M.* **31**, 414. Leitfähigkeitstitration: GOUBAU, *C.* **1914** II, 172. — Homatropin gibt ebenso wie Hyoscyamin, Atropin und Scopolamin mit Perhydrol-Schwefelsäure eine zuerst laubgrüne, dann olivgrüne und schließlich mißfarbig-braun-

grüne Färbung (Wasicky, *Fr.* **54**, 393). Mikrochemische Reaktionen: B., *M.* **32**, 121. Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Bromwasser und Brom-Kaliumbromid-Lösung: Eder, *C.* **1917** I, 448.

„**Homatropinschwefelsäure**" $C_{16}H_{21}O_6NS = CH_3\cdot NC_7H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus Homatropin und Schwefelsäuremonohydrat in Tetrachlorkohlenstoff (Willstätter, Hug, *H.* **79**, 157; Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 247455; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1022). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei ca. 240° (W., H.), 245° (H.-La R.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (H.-La R.). Reagiert neutral (H.-La R.). — Ist gegen Permanganat beständig (W., H.; H.-La R.). Spaltet beim Erwärmen mit Alkali Schwefelsäure ab (W., H.; H.-La R.). — Physiologische Wirkung: Trendelenburg, *Ar. Pth.* **73**, 130.

Tropasäure-tropylester, Tropoyltropein $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3\cdot NC_7H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot OH$.

```
H2C—CH———CH2
 |  N·CH3 CH·O·CO·CH(C6H5)·CH2·OH
H2C—CH———CH2
```

α) ***[d-Tropasäure]-tropylester, [d-Tropoyl]-tropein, d-Hyoscyamin*** $C_{17}H_{23}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 24)*. $[\alpha]_D$: +31,3° (mit Schwefelsäure neutralisierte wäßr. Lösung; c = 4) (Carr, Reynolds, *Soc.* **97**, 1332). — Physiologische Wirkung: Cushny, *C.* **1919** III, 644.

```
H2C—CH———CH2
 |  N·CH3 CH·O·CO·CH(C6H5)·CH2·OH
H2C—CH———CH2
```

β) ***[l-Tropasäure]-tropylester, [l-Tropoyl]-tropein, l-Hyoscyamin***, gewöhnlich ***Hyoscyamin*** schlechthin genannt $C_{17}H_{23}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 24)*. *V.* Über den Alkaloidgehalt verschiedener Teile von Datura Stramonium, Datura fastuosa und Datura Metel indischer Herkunft vgl. Andrews, *Soc.* **99**, 1872. — *B.* Aus Nor-l-hyoscyamin (S. 197) und Methyljodid in Methanol (Carr, Reynolds, *Soc.* **101**, 954). — Sublimiert langsam bei 100° unter 0,1—3 mm Druck (Gadamer, *J. pr.* [2] **87**, 392). $[\alpha]_D$: —32,5° (in mit Säure neutralisierter wäßr. Lösung; c = 4) (C., R., *Soc.* **97**, 1331). Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen im Ultraviolett: Dobbie, Fox, *Soc.* **103**, 1194, 1195. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 19°: $1,9\times10^{-12}$ (aus konduktometrischen Titrationen ermittelt) (v. Weisse, Meyer-Lévy, *J. Chim. phys.* **14**, 276). — Zur Umwandlung in Atropin beim Erhitzen vgl. Ga., *J. pr.* [2] **87**, 391. Geschwindigkeit der Racemisierung durch Natronlauge: Herz, *C.* **1911** II, 67. — Einfluß des Hydrobromids auf die Keimung von Samen: Sigmund, *Bio. Z.* **62**, 306. — Hyoscyamin gibt ebenso wie Atropin, Homatropin und Scopolamin mit Perhydrol-Schwefelsäure eine Färbung, die zuerst laubgrün ist, dann olivgrün und schließlich schmutzig braungrün wird (Wasicky, *Fr.* **54**, 393). Gibt ebenso wie Atropin und Scopolamin beim Erwärmen mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in Schwefelsäure eine rote bis violettrote Färbung (W.). Mikrochemischer Nachweis mit Brom-Kaliumbromid-Lösung: Eder, *C.* **1917** I, 448; mit Zinkchloridjodid: Tunmann, *C.* **1917** I, 701. — Hydrobromid. Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 414. — Sulfat. Optisches Verhalten der Krystalle: B. — Pikrat. Tafeln. F: 165—166° (Carr, Reynolds, *Soc.* **101**, 958). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{17}H_{23}O_3N + C_{10}H_{16}O_4S$. $[\alpha]_D$: —5,3° (Wasser; c = 20), —8,4° (Wasser; c = 4); dreht in Chloroform-Lösung nach rechts (C., R., *Soc.* **97**, 1332).

```
H2C—CH———CH2
 |  N·CH3 CH·O·CO·CH(C6H5)·CH2·OH
H2C—CH———CH2
```

γ) ***[dl-Tropasäure]-tropylester, [dl-Tropoyl]-tropein, Atropin*** $C_{17}H_{23}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 27)*. *B.* Aus Noratropin und Methyljodid in Methanol (Carr, Reynolds, *Soc.* **101**, 956). — Sublimiert im Vakuum bei 93—110° (Eder, *C.* **1913** II, 91). Optisches Verhalten der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 414; Wright, *Am. Soc.* **38**, 1655. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen im Ultraviolett: Dobbie, Fox, *Soc.* **103**, 1194; Gompel, Henri, *C. r.* **156**, 1542. Quantitative Bestimmung der Absorption ultravioletter Strahlen durch Atropin in alkoh. Lösung: G., H. Nach Gori (*C.* **1914** I, 1378) lösen 100 Tle. Tetrachlorkohlenstoff bei 20° 1,76 Tle. Atropin. Löslichkeit in Glycerin-Borsäure: Baroni, Borlinetto, *C.* **1911** II, 93. Bei 20° lösen 100 Tle. Diäthylamin 67, 100 Tle. Anilin 34, 100 Tle. Piperidin 114 und 100 Tle. Pyridin 73 Tle. Atropin (Scholtz, *Ar.* **250**, 423). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 17°: $1,7\times10^{-12}$ (aus konduktometrischen Titrationen ermittelt) (v. Weisse, Meyer-Lévy, *J. Chim. phys.* **14**, 276, 280). Leitfähigkeitstitration: Goubau, *C.* **1914** II, 172. — Atropin gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgenden Neutralisieren mit verd. Ammoniak Atropinschwefelsäure (S. 199) (Willstätter, Hug, *H.* **79**, 155; Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 247455; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1022); dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Atropinsulfat in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° (H.-La R., D. R. P. 247457; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1025).

Über die Giftigkeit von Atropin vgl. TRAUBE, *Bio. Z.* **42**, 481; HEFFTER, *Bio. Z.* **40**, 48; WILLBERG, *Bio. Z.* **48**, 165; **66**, 389. Verhalten im tierischen Organismus: FLEISCHMANN, *Ar. Pth.* **62**, 518; HEFFTER, *Bio. Z.* **40**, 36; METZNER, *Ar. Pth.* **68**, 110; SCHINZ, *Ar. Pth.* **81**, 193; v. OETTINGEN, *Ar. Pth.* **83**, 381; KELEMEN, *Bio. Z.* **89**, 338. Einfluß auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 304.

Schüttelt man eine äther. Lösung von Atropin mit etwas trocknem Schwefel und leitet Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit ein, so entsteht ein gelber Niederschlag (JORISSEN, *C.* **1911** II, 1383). Atropin gibt ebenso wie Hyoscyamin, Homatropin und Scopolamin mit Perhydrol-Schwefelsäure eine Färbung, die zuerst laubgrün ist, dann olivgrün und schließlich schmutzig braungrün wird (WASICKY, *Fr.* **54**, 393). Gibt ebenso wie Hyoscyamin und Scopolamin beim Erwärmen mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in Schwefelsäure eine rote bis violettrote Färbung (W.). Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Bromwasser und Brom-Kaliumbromid-Lösung: EDER, *C.* **1917** I, 448; mit 0,1n-Jod-Lösung: PUTT, *C.* **1912** II, 1948; mit Zinkchloridjodid: TUNMANN, *C.* **1917** I, 701. — Titrimetrische Bestimmung mit Säure in Gegenwart von Methylrot als Indicator: VAN ITALLIE, *C.* **1917** I, 1156. Quantitative Bestimmung durch Titration des salzsauren Salzes nach VOLHARD: ELVOVE, *Am. Soc.* **32**, 137. Gravimetrische Bestimmung mit Kieselwolframsäure: JAVILLIER, *C.* **1910** II, 885; **1911** I, 430; TAIGNER, *Fr.* **58**, 347; RASMUSSEN, *C.* **1917** II, 84. Trennung von Strychnin und Brucin: FULLER, *C.* **1910** II, 1955.

Salze. Optisches Verhalten der Krystalle einiger Salze des Atropins: BOLLAND, *M.* **31**, 413. — $2C_{17}H_{23}O_3N + H_2SO_4 + H_2O$. Über die Reinheit von Atropinsulfat des Handels vgl. DOTT, *C.* **1912** I, 1915. Ziemlich leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247455; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1022). Über das „Tanzen" von Atropinsulfat auf Wasser vgl. GEPPERT, *C.* **1919** I, 684. Adsorption an Kohle, Stärke, Calciumcarbonat, Talcum, Bariumsulfat und koaguliertem Eiereiweiß: BERCZELLER, CSÁKI, *Bio. Z.* **53**, 248. Beeinflussung der Oberflächenspannung wäßr. Atropinsulfat-Lösungen durch Basen: B., Cs., *Bio. Z.* **53**, 239; durch Salze: B., *Bio. Z.* **66**, 182. — $4C_{17}H_{23}O_3N + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O + 4H_2O$. Amorpher Niederschlag. Verliert bei 120° $4H_2O$ (JAVILLIER, *C.* **1910** II, 885; vgl. TAIGNER, *Fr.* **58**, 347).

„Atropinschwefelsäure" $C_{17}H_{23}O_6NS = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus Atropin oder Atropinsulfat beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Neutralisieren mit verd. Ammoniak (WILLSTÄTTER, HUG, *H.* **79**, 155; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247455; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1022) oder durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Atropinsulfat in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° (H.-LA R., D. R. P. 247457; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1025). — Prismen (aus Wasser). F: 238—239° (Zers.) (W., H.; H.-LA R.). 100 cm³ Wasser lösen bei 30° 1,0 g, bei 15° 0,5 g Atropinschwefelsäure (W., H.); unlöslich in Alkohol (W., H.; H.-LA R.). Leicht löslich in verd. Säuren und verd. Ammoniak. — Ist gegen Permanganat beständig. Addiert kein Brom. Geht bei der Einw. von Alkali in Apoatropin über (W., H., *H.* **79**, 149; H.-LA R.). Gibt in stark salpetersaurer Lösung mit Bariumsalzen erst bei längerem Kochen Bariumsulfat. — Physiologische Wirkung: TRENDELENBURG, *Ar. Pth.* **73**, 119.

[dl-Tropoyl]-tropein-hydroxymethylat, Atropin-hydroxymethylat, N-Methyl-atropiniumhydroxyd $C_{18}H_{27}O_4N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 34)*. *B.* Das methylschwefligsaure Salz entsteht aus Atropin und Dimethylsulfit in Methanol im Rohr bei 100° (GERBER, D. R. P. 228204; *C.* **1910** II, 1639; *Frdl.* **10**, 1224). — $C_{18}H_{26}O_3N \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: ca. 220° (G.). Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 413. — $2C_{18}H_{26}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus verd. Alkohol) (G.). — Methylschwefligsaures Salz. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther) (G.). Leicht löslich in Alkohol. Gibt in wäßr. Lösung mit Kaliumbromid bezw. -nitrat das Bromid bezw. Nitrat.

Anhydrid des Schwefelsäureesters $C_{18}H_{25}O_6NS = (CH_3)_2\overset{+}{N}C_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O$. *B.* Aus N-Methyl-atropiniumsulfat bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, HUG, *H.* **79**, 158; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247456; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1023) oder aus N-Methyl-atropiniumjodid und Chlorsulfonsäure in Tetrachlorkohlenstoff (H.-LA R., D. R. P. 247457; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1025). — Blättchen mit 4 H_2O (aus Wasser). F: 223—225° (W., H.; H.-LA R.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — Physiologische Wirkung: TRENDELENBURG, *Ar. Pth.* **73**, 133.

O-Acetyl-N-cyan-nortropin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = NC \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetyltropein (S. 197) und Bromcyan in Chloroform bei 65° (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 301870; *C.* **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 854). — Krystalle. F: 96°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Beim Kochen mit 10%iger Salzsäure entsteht Nortropin.

b) ***Norpseudotropanol-(3), Norpseudotropin, Pseudotropigenin*** $C_7H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—CH—CH_2 | NH CH·OH | H_2C—CH—CH_2

Benzoesäure-pseudotropylester, Benzoylpseudotropein, Tropacocain $C_{15}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 39)*. Mikrochemischer Nachweis mit Natriumperchlorat: DENIGÈS, *C.* **1917** II, 648; über weitere mikrochemische Reaktionen vgl. GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 209. Unterscheidung von Cocain mit Hilfe von Kaliumpermanganat: HANKIN, *C.* **1911** I, 1161. — $C_{15}H_{19}O_2N + HCl$. Beeinflussung der Oberflächenspannung wäßr. Lösungen durch Kalilauge: BERCZELLER, SEINER, *Bio. Z.* **84**, 96.

3. Oxy-Verbindungen $C_8H_{15}ON$.

1. ***3-Oxy-granatanin, Granatolin und Pseudogranatolin*** $C_8H_{15}ON$, Formel I.

I. H_2C—CH—CH_2 | H_2C NH CH·OH | H_2C—CH—CH_2

a) ***Granatolin*** $C_8H_{15}ON$, Formel I.

N-Methyl-granatolin $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot OH$ *(S. 41)*. *B.* Durch Reduktion von N-Methyl-granatonin (Pseudopelletierin) mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 0° (WERNER, *Am. Soc.* **40**, 671).

dl-Mandelsäureester des N-Methyl-granatolins $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-granatolin mit dl-Mandelsäure und Salzsäure auf dem Wasserbad (WERNER, *Am. Soc.* **40**, 672). — $C_{17}H_{23}O_3N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 229° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

dl-Tropasäureester des N-Methyl-granatolins $C_{18}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-granatolin mit dl-Tropasäure und Salzsäure auf dem Wasserbad (WERNER, *Am. Soc.* **40**, 672). — $C_{18}H_{25}O_3N + HBr$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 233° (unkorr.). Löslich in Wasser und heißem Alkohol.

b) ***Pseudogranatolin*** $C_8H_{15}ON$, Formel I *(S. 42)*. — $C_8H_{15}ON + HNO_2$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 215—216° (Zers.) (ODDO, CESARIS, *G.* **44** II, 225). Liefert beim Kochen mit verd. Essigsäure N-Nitroso-pseudogranatolin.

N-Methyl-pseudogranatolin $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot OH$ *(S. 42)*. Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure auf ca. 180° N-Methyl-granatenin (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3431).

dl-Tropasäureester des N-Methyl-pseudogranatolins $C_{18}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-pseudogranatolin mit dl-Tropasäure in Gegenwart von Salzsäure auf dem Wasserbad (WERNER, *Am. Soc.* **40**, 673). — $C_{18}H_{25}O_3N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 220° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

N-Nitroso-pseudogranatolin $C_8H_{14}O_2N_2 = ON \cdot NC_8H_{13} \cdot OH$ *(S. 42)*. Das Hydrat ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Petroläther (ODDO, CESARIS, *G.* **44** II, 226).

Verbindung $C_{10}H_{18}O_2N_2$. *B.* Aus N-Nitroso-pseudogranatolin bei der Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (ODDO, CESARIS, *G.* **44** II, 227). — Prismen (aus Äther). F: 65—67°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther. — Geht beim Kochen mit verd. Alkalilauge in N-Nitroso-pseudogranatolin über.

2. ***2-Oxymethyl-nortropan*** $C_8H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—CH—CH·CH_2·OH | NH CH_2 | H_2C—CH—CH_2

2-Oxymethyl-tropan, Homotropin $C_9H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der beiden stereoisomeren Formen des Tropan-carbonsäure-(2)-äthylesters mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 241; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 296742; *C.* **1917** I, 612; *Frdl.* **13**, 856). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85° (v. B., M.; Chem. W. G.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (v. B., M.; Chem. W. G.). $[\alpha]_D^{15}$: +22,5° (Alkohol; c = 6) (v. B., M.; vgl. Chem. W. G.). — $C_9H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 192° (v. B., M.), 210° (Chem. W. G.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (v. B., M.; Chem. W. G.). — $C_9H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 191° (v. B., M.). — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209° (v. B., M.).

H_2C—CH——CH·CH_2·OH | N·CH_3 CH_2 | H_2C—CH——CH_2

Benzoesäure-homotropylester, Benzoylhomotropin $C_{16}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Homotropin beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 242; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 299806; *C.* **1917** II, 510; *Frdl.* **13**, 857). — Chloroaurat. Nadeln (aus Wasser). F: 161°

(v. B., M.; Chem. W. G.). — $2C_{16}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber amorpher Niederschlag. F: 201° (v. B., M.), 202° (Chem. W. G.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (v. B., M.; Chem. W. G.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (v. B., M.; Chem. W. G.).

dl-Mandelsäure-homotropylester $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3\cdot NC_7H_{11}\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Eindampfen von Homotropin mit dl-Mandelsäure und Salzsäure und Erhitzen des Rückstandes im Vakuum auf 150° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 244; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 299806; *C.* **1917** II, 510; *Frdl.* **13**, 857). Durch Erwärmen von salzsaurem Homotropin mit Acetylmandelsäurechlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser (v. B., M.). — Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (Chem. W. G.). — $2C_{17}H_{23}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. F: 192° (v. B., M.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Chem. W. G.).

dl-Tropasäure-homotropylester $C_{18}H_{25}O_3N = CH_3\cdot NC_7H_{11}\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man erwärmt salzsaures Homotropin mit Acetyl-dl-tropasäurechlorid (nicht näher beschrieben) auf dem Wasserbad und behandelt das Reaktionsprodukt mit warmem Wasser (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 243; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 299806; *C.* **1917** II, 510; *Frdl.* **13**, 857). — Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Wasser (v. B., M.; Chem. W. G.). — Wirkt mydriatisch (Chem. W. G.; WICHURA, *C.* **1919** I, 765). — $2C_{18}H_{25}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. F: 192° (v. B., M.; Chem. W. G.). Schwer löslich in Wasser.

Homotropin-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{10}H_{20}ON\cdot I$. Schmilzt nicht beim Erhitzen bis auf 300° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 241). Schwer löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{20}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 238°. — Chloroplatinat. Rote Krystalle. F: 183°.

$$\begin{array}{llll} H_2C & —CH & ——— & CH\cdot CH_2\cdot OH \\ | & \;\;| & & \;| \\ | & N(CH_3)_2\cdot OH & & CH_2 \\ | & \;\;| & & \;| \\ H_2C & —CH & ——— & CH_2 \end{array}$$

3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$.

1. 2-Oxy-1.2-dihydro-pyridin $C_5H_7ON = \begin{array}{l} HC\cdot CH:CH \\ HC\cdot NH\cdot CH\cdot OH \end{array}$.

1-[3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenyl]-2-oxy-1.2-dihydro-pyridin $C_{11}H_7ONClBr_3$, s. nebenstehende Formel. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. S. 73.

$$CH\begin{array}{l}\diagup CH—CH(OH)\diagdown \\ \diagdown CH{=\!=}CH\diagup\end{array}N\cdot C_6HBr_3Cl$$

2. 2-[β-Oxy-äthyl]-pyrrol, β-[α-Pyrryl]-äthylalkohol $C_6H_9ON = \begin{array}{l} HC——CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \end{array}$. *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Äthylenoxyd in siedendem Äther + Benzol (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1892). — Kp_{15}: 138—142° (Zers.); siedet im Hochvakuum bei 95—99°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Toluol, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft allmählich braun. Liefert bei der Hydrierung in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr β-[α-Pyrrolidyl]-äthylalkohol.

3. 2-[β-Oxy-propyl]-pyrrol, β-[α-Pyrryl]-isopropylalkohol $C_7H_{11}ON = \begin{array}{l} HC——CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Propylenoxyd in Äther (HESS, *B.* **46**, 3117; BAYER & Co., D. R. P. 279197; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 798). — Kp_{13}: 139—140° (H.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser (B. & Co.; vgl. H.). — Geht beim Aufbewahren an der Luft in einen roten Sirup über (H.). Liefert bei der Hydrierung in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr β-[α-Pyrrolidyl]-isopropylalkohol (H.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 110° erhält man 2-Propyl-pyrrol (H.).

1-Methyl-2-[β-oxy-propyl]-pyrrol $C_8H_{13}ON = \begin{array}{l} HC————CH \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des 2-[β-Oxy-propyl]-pyrrols durch Erwärmen mit Methyljodid in Toluol (HESS, *B.* **46**, 3119). — Kp_{15}: 116—117°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser.

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

1. Oxy-Verbindungen C_5H_5ON.

1. ***2-Oxy-pyridin*** bezw. ***2-Oxo-1.2-dihydro-pyridin, Pyridon-(2), α-Pyridon*** C_5H_5ON, Formel I bezw. II (*S. 43*). *B.* Durch Diazotieren von 2-Amino-pyridin in bromwasserstoffsaurer, salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung und Erhitzen der Diazoniumsalz-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. **47**, 1580; *C.* **1916** II, 228). Beim Erhitzen von 6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2) auf ca. 285° (E. FISCHER, HESS, STAHLSCHMIDT, *B.* **45**, 2460). — Über allotrope Modifikationen vgl. WILLIAMS, *J. biol. Chem.* **25**, 441; **29**, 504; HARDEN, ZILVA, *Biochem. J.* **11**, 172. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. F: 193—195° (korr.) (F., H., ST.).

I. (N)·OH II. (NH):O

2-Äthoxy-pyridin $C_7H_9ON = NC_5H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (*S. 44*). *B.* Durch Diazotieren von 2-Amino-pyridin mit Natriumnitrit in siedender alkoholischer Schwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. **47**, 1581; *C.* **1916** II, 228). — Kp_{739}: 155—157°. — Pikrat $C_7H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 133—134°.

2-Phenoxy-pyridin $C_{11}H_9ON = NC_5H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natrium-pyridin-isodiazotat-(2) und Phenol bei 50—80° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **50**, 510; *C.* **1923** III, 1021). — F: 46° bis 48°. Kp: 277—277,5° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalien. — $2C_{11}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. F: 175—177° (Zers.).

3.4.5-Trichlor-2-oxy-pyridin (3.4.5-Trichlor-pyridon-(2)) $C_5H_2ONCl_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 44*). F: 226—227° (SELL, *Soc.* **101**, 1947). — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin (S., *Soc.* **101**, 1949).

5-Brom-2-oxy-pyridin (5-Brom-pyridon-(2)) C_5H_4ONBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 5-Brom-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50**, 486; *C.* **1923** III, 1021). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 177—178°. Schwer löslich in Äther. Leicht löslich in verd. Alkalien und konz. Säuren, schwer in verd. Säuren.

3.5-Dibrom-2-oxy-pyridin (3.5-Dibrom-pyridon-(2)) $C_5H_3ONBr_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 45*). *B.* Durch Diazotieren von 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50**, 492; *C.* **1923** III, 1021). — F: 207—208°. Leicht löslich in verd. Säuren.

3-Nitro-2-oxy-pyridin (3-Nitro-pyridon-(2)) $C_5H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 3-Nitro-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erhitzen der Diazoniumsalz-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, Ж. **50**, 475; *C.* **1923** III, 1020). — Nadeln (aus Wasser). F: 224°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Alkalien.

5-Nitro-2-oxy-pyridin (5-Nitro-pyridon-(2)) $C_5H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 5-Nitro-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **46**, 1240; *C.* **1915** I, 1066). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 184°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen.

5-Nitro-2-äthoxy-pyridin $C_7H_8O_3N_2 = NC_5H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des 5-Nitro-2-oxy-pyridins und Äthyljodid in Äther (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, Ж. **50**, 481; *C.* **1923** III, 1020). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 72°. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 5-Amino-2-äthoxy-pyridin.

2. ***3-Oxy-pyridin*** C_5H_5ON, s. nebenstehende Formel.

3-Oxy-pyridin-hydroxyphenylat, 1-Phenyl-3-oxy-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(C_6H_5)NC_5H_4\cdot OH$ (*S. 47*). — Chlorid $C_{11}H_{10}ON\cdot Cl + H_2O$. Gelbliche Stäbchen. F: 111° (ISMAILSKI, Ж. **50**, 199; *C.* **1923** III, 1357). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 210°. — Jodid $C_{11}H_{10}ON\cdot I$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. — Perchlorat. Schmilzt wasserfrei bei 154°.

1-[4-Jod-phenyl]-3-oxy-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_2NI = (HO)(C_6H_4I)NC_5H_4 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus dem Hydrochlorid des 1-[4-Jod-anilino]-pentadien-(1.3)-ol-(4)-al-(5)-[4-jod-anils] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 332) beim Behandeln mit Wasserdampf (ISMAILSKI, Ж. **50**, 200; *C.* **1923** III, 1357). — Chlorid. F: 108—109,5°; schmilzt nach dem Trocknen (im Vakuum bei 100°) bei ca. 200°. — Saures Sulfat. Gelbliche Blättchen. F: 147°.

4.5-Dichlor-3-oxy-pyridin $C_5H_3ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.5(oder 3.4)-Dichlor-3(oder 5)-oxy-pyridin-carbonsäure-(2) (SELL, *Soc.* **99**, 1681). — Nadeln (aus Wasser). Sublimierbar.

3. ***4-Oxy-pyridin*** bezw. ***4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin, Pyridon-(4), γ-Pyridon*** C_5H_5ON, Formel I bezw. II *(S. 48)*. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol oder mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr 4-Oxy-piperidin (EMMERT, DORN, *B.* **48**, 688; E., D. R. P. 292456; *C.* **1916** II, 41; *Frdl.* **13**, 862).

4-Methoxy-pyridin $C_6H_7ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 49)*. Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Piperidin und wenig 4-Methoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin (KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 959).

4-Propyloxy-pyridin $C_8H_{11}ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-pyridin mit Natriumpropylat in Propylalkohol im Rohr auf 150° (KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 958). — Kp_{742}: 218—220°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, merklich löslich in Wasser. — $C_8H_{11}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 156—157°. — $C_8H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 147—150°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Ockergelbe Prismen. F: 192—195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_8H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 120° bis 124°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

4-Phenoxy-pyridin $C_{11}H_9ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-pyridin mit Natriumphenolat in konzentrierter wäßrig-alkalischer Lösung im Rohr auf 150° (KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 959). — F: 45—46°. Kp_{760}: 277—279° (geringe Zers.). Kp_{10}: 134—136°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Piperidin und wenig 4-Phenoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin. — $C_{11}H_9ON + HCl$. F: 177—178°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_9ON + H_2CrO_4$. Orangerot. F: 130° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_9ON + HCl + AuCl_3$. Gelb. F: 159—162°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $2C_{11}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarben. F: 196—197°. Mäßig löslich in Wasser.

3.5-Dichlor-4-oxy-pyridin (3.5-Dichlor-pyridon-(4)) $C_5H_3ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-4-oxy-pyridin-carbonsäure-(2) durch Erhitzen auf ca. 300° (SELL, *Soc.* **99**, 1682). Aus 3.5-Dichlor-4-amino-pyridin durch Erwärmen mit Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure auf dem Wasserbad (S., *Soc.* **99**, 1684). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). Leicht löslich in Alkalien.

2.3.5-Trichlor-4-oxy-pyridin (2.3.5-Trichlor-pyridon-(4)) $C_5H_2ONCl_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 49)*. Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin (SELL, *Soc.* **101**, 1949).

2. Oxy-Verbindungen C_6H_7ON.

1. ***6-Oxy-2-methyl-pyridin, α'-Oxy-α-picolin*** bezw. ***6-Oxo-2-methyl-1.6-dihydro-pyridin, 2-Methyl-pyridon-(6)*** C_6H_7ON, Formel III bezw. IV *(S. 49)*. *B.* Durch Diazotieren von 6-Amino-2-methyl-pyridin mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung (SEIDE, Ж. **50**, 540; *C.* **1923** III, 1022). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine orangerote Färbung. — Pikrat $C_6H_7ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser, Alkohol und Essigester). F: 149,5—150°. Sehr leicht löslich in Aceton.

2. ***2-Oxymethyl-pyridin, ω-Oxy-α-picolin, α-Pyridylcarbinol*** C_6H_7ON, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Pyridinaldehyd bei der Einw. von 50%iger Kalilauge (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 107). — Riecht pyridinartig. Dickflüssiges Öl. Kp_{16-17}: 112—113°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $2C_6H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (Zers.). Leicht

löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_6H_7ON + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 159°. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

3. Oxy-Verbindungen C_7H_9ON.

1. *6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin, α'-Oxy-α.γ-lutidin* bezw. *6-Oxo-2.4-dimethyl-1.6-dihydro-pyridin, 2.4-Dimethyl-pyridon-(6)* C_7H_9ON, Formel I bezw. II *(S. 51)*. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (KIRPAL, REIMANN, *M.* **38**, 255). — $C_7H_9ON + HCl + H_2O$. Prismen (aus Salzsäure). F: 127° (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* **107**, 795). — Pikrat $C_7H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 155—156° (S., N.).

I. CH_3; HO·, N, ·CH_3 II. CH_3; O:, N, ·CH_3; H

2. *4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin, γ-Oxy-α.α'-lutidin* bezw. *4-Oxo-2.6-dimethyl-1.4-dihydro-pyridin, 2.6-Dimethyl-pyridon-(4), Lutidon* C_7H_9ON, Formel III bezw. IV *(S. 53)*. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dimethyl-pyron-(4) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (SKRAUP, PRIGLINGER, *M.* **31**, 367). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4-Oxy-2.6-dimethyl-piperidin (EMMERT, D. R. P. 292871; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 863).

III. OH; CH_3·, N, ·CH_3 IV. O; CH_3·, N, ·CH_3; H

4-Methoxy-2.6-dimethyl-pyridin $C_8H_{11}ON = NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 53)*. *B.* Aus dem Perchlorat $[C_8H_{11}O_2]ClO_4$ [s. bei 2.6-Dimethyl-pyron-(4), Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 153] bei der Einw. von Ammoniumcarbonat-Lösung (BAEYER, *B.* **43**, 2341; B., PICCARD, *A.* **407**, 338). Aus 4-Methoxy-hepten-(3)-dion-(2.6) bei der Einw. von Ammoniumcarbonat-Lösung (B., *B.* **43**, 2343). — Pikrat $C_8H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Wasser). F: 154° (B.).

3.5-Dijod-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin (3.5-Dijod-2.6-dimethyl-pyridon-(4)) $C_7H_7ONI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-pyron-(4) beim Erwärmen mit Jod in ammoniakalischer Lösung auf dem Wasserbad (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 449). — Zersetzt sich bei 230—235°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt. — $C_7H_7ONI_2 + HCl$. Hellgelbe Nadeln.

OH; I·, ·I; CH_3·, N, ·CH_3

3. *1.2-[β-Oxy-trimethylen]-pyrrol* C_7H_9ON = $\begin{matrix} HC{=\!=}C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \\ HC{:}CH \cdot N \text{———} CH_2 \end{matrix}$.

1.2-[β-Methoxy-trimethylen]-pyrrol (?) $C_8H_{11}ON$ = $\begin{matrix} HC{=\!=}C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CH_3 \\ HC{:}CH \cdot N \text{———} CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Erwärmen von Pyrrol-kalium mit Methyl-[β.β'-dichlor-isopropyl]-äther in Benzol in Wasserstoff-Atmosphäre auf 90° (HESS, FINK, *B.* **48**, 2004). Aus N-[γ-Chlor-β-methoxy-propyl]-pyrrol beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 130—135° oder beim Erhitzen mit Pyrrol-kalium auf 120—130° im Wasserstoff-Strom (H., F., *B.* **48**, 2003). — Stark riechendes Öl. Kp_{20}: 73—74°.

4. Oxy-Verbindungen $C_8H_{11}ON$.

1. *2-[α-Oxy-propyl]-pyridin, Äthyl-α-pyridyl-carbinol* $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 56)*. *B.* Aus α-Pyridinaldehyd und Äthylmagnesiumbromid in Äther (LAUTENSCHLÄGER, ONSAGER, *B.* **51**, 603). — Kp_{49}: 135°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromessigsäure Äthyl-α-pyridyl-keton. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen dl-Coniin und 2-[α-Oxy-propyl]-piperidin.

N, ·$CH(OH) \cdot C_2H_5$

2. *2-[β-Oxy-propyl]-pyridin, Methyl-α-picolyl-carbinol* $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 56)*. Zur Darstellung vgl. HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1904; H., UI., EICHEL, *B.* **50**, 348. — Kp_{17}: 112—116° (H., UI., EI.). — Liefert bei der Hydrierung in Essigsäure bei Gegenwart von Platinmohr oder kolloidalem Platin 2-[β-Oxy-propyl]-piperidin.

N, ·$CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$

3. *4-[β-Oxy-propyl]-pyridin, Methyl-γ-picolyl-carbinol* $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; N

4-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin, Trichlormethyl-γ-picolyl-carbinol $C_8H_8ONCl_3 = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ *(S. 57)*. *B.* Aus

4-Methyl-pyridin durch Erwärmen mit Chloral und Zinkchlorid im Rohr auf 85—90° (RABE, KINDLER, *B.* 52, 1846). — F: 166° (korr.). Löslich in Ligroin, Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge β-[γ-Pyridyl]-acrylsäure. — $C_8H_8ONCl_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 189° (Zers.; korr.). — $2C_8H_8ONCl_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 250° (Zers.; korr.).

4. ***2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-pyridin, β-[6-Methyl-pyridyl-(2)]-äthylalkohol*** $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 57*). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei stereoisomere 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidine (LÖFFLER, REMMLER, *B.* 43, 2049; HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* 48, 1896).

HO·CH₂·CH₂·(pyridine ring, N)·CH₃

5. ***6-Oxy-3-methyl-2-äthyl-pyridin*** bezw. ***6-Oxo-3-methyl-2-äthyl-1.6-dihydro-pyridin, 3-Methyl-2-äthyl-pyridon-(6)*** $C_8H_{11}ON$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Schmelzen von 6-Oxy-3-methyl-2-äthyl-pyridin-carbonsäure-(5) (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1363). — Prismen. F: 141° (nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

I. HO·(ring, N)·CH₃, ·C₂H₅ II. O:(ring, N, H)·CH₃, ·C₂H₅

5. **5-Oxy-2.3.4.6-tetramethyl-pyridin** $C_9H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

CH₃; HO·, ·CH₃; CH₃·(ring, N)·CH₃

5-Äthoxy-2.3.4.6-tetramethyl-pyridin $C_{11}H_{17}ON = NC_5(CH_3)_4·O·C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.4.5-Tetramethyl-2(oder 3)-dichlormethyl-pyrrolenin (S. 52) durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 120—160° (PLANCHER, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] 22 II, 715). — Riecht chinaldinartig. Flüchtig mit Wasserdampf. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_9H_{11}ON$.

1. ***2-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-1.2.5.6.7.8-hexahydro-chinolin, 5.6.7.8-Tetrahydro-chinolon-(2)*** $C_9H_{11}ON$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Schmelzen von 2-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3) (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1357). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 202—204°. Unzersetzt destillierbar unter vermindertem Druck. — Reagiert schwach basisch. Liefert beim Destillieren mit Zinkstaub und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Bleioxyd Chinolin. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid 2-Chlor-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

III. H₂C–CH₂, H₂C–CH₂ (ring, N)·OH IV. H₂C–CH₂, H₂C–CH₂ (ring, N, H):O

2. ***3-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

(benzene ring)·CH₂·CH·OH, ·NH·CH₂

1-Phenyl-3-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin(?) $C_{15}H_{15}ON = C_6H_4<\frac{CH_2—CH·OH}{N(C_6H_5)·CH_2}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Diphenylamin und Epichlorhydrin unter Druck auf 160—170° (Höchster Farbw., D. R. P. 284291; *C.* 1915 II, 110; *Frdl.* 12, 152). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79°. Kp_5: 200°.

3. ***6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

HO·(benzene ring)·CH₂·CH₂, ·NH·CH₂

1-Methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}ON = CH_3·O·C_6H_3<\frac{CH_2—CH_2}{N(CH_3)·CH_2}$ (*S. 61*). Zur Isolierung vgl. v. BRAUN, KINDLER, *B.* 49, 2661. — Kp_{10}: 150—151°. — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd auf dem Wasserbad 1-Methyl-6-methoxy-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. — Pikrat $C_{11}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 164°.

1-Allyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{17}ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3 \langle {CH_2 \text{———} CH_2 \atop N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2} \rangle$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Allyljodid in Methanol (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **50**, 292). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 176°.

1-Cinnamal-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{19}H_{21}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_9H_9N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Perchlorat entsteht aus 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Zimtaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Überchlorsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 221). — Bromid $C_{19}H_{20}ON\cdot Br + H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. — Perchlorat $C_{19}H_{20}ON\cdot ClO_4$. Orangerote Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 204°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., *J. pr.* [2] **88**, 205.

1-{ε-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]-β.δ-pentadienyliden}-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_9H_9N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NC_9H_9\cdot O\cdot CH_3$. — Bromid $C_{25}H_{29}O_2N_2\cdot Br$. *B.* Aus 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 382). Violette Blättchen (aus verd. Methanol). F: 213°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 359. Färbt tannierte Baumwolle bläulichrot.

1-{δ-Oxo-η-[6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]-β.ζ-heptadienyliden}-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{27}H_{32}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_9H_9N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot NC_9H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht aus 2 Mol 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 1 Mol β-[Furyl-(2)]-acrolein in Alkohol bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 217). — Bromid $C_{27}H_{31}O_3N_2\cdot Br + H_2O$. Blaugrün schillernde Nadeln. F: 129°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum in Alkohol: K. — Perchlorat. Nadeln. F: 121°. Schwer löslich in Alkohol.

1-[γ-Furyl-(2)-allyliden]-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_9H_9N(OH):CH\cdot CH:CH\cdot C_4H_3O$. *B.* Das Perchlorat entsteht aus äquimolekularen Mengen 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und β-[Furyl-(2)]-acrolein in Alkohol bei Gegenwart von Überchlorsäure in der Kälte (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 221). — Perchlorat $C_{17}H_{18}O_2N\cdot ClO_4$. Rote, bläulich schimmernde Nadeln (aus Eisessig). F: 188°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., *J. pr.* [2] **88**, 205. Wird durch Phenylhydrazin unter Bildung von β-[Furyl-(2)]-acrolein-phenylhydrazon gespalten (K., *J. pr.* [2] **88**, 212).

4. ***7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Benzoyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure im Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **47**, 499). — Krystalle (aus Äther). F: 94—95°. Kp_{16}: 200—202°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. — $C_9H_{11}ON + HCl$. F: 159°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 218°. — Pikrat. F: 174°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

HO· [Ring] ·CH_2·CH_2·CH_2·NH

1-Benzoyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_9H_9\cdot OH$. *B.* Beim Diazotieren von 1-Benzoyl-7-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (v. BRAUN, *B.* **47**, 498). — Krystalle (aus Methanol). F: 194°. Löslich in Alkohol.

1-Benzoyl-7-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{23}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_9H_9\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. BRAUN, *B.* **47**, 499). — F: 146°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

5. ***8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 62)*. Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Salzsäure: FOX, *Soc.* **97**, 1121.

[Ring] ·CH_2·CH_2·CH_2·NH, HO

1-Methyl-8-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3\cdot NC_9H_9\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **111**, 171). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—59°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 188°.

1-Methyl-8-[4-nitro-benzoyloxy]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot NC_9H_9\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 1-Methyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in Natronlauge mit einer Lösung von 4-Nitro-benzoylchlorid in Chloroform (PYMAN, *Soc.* **111**, 171). — Krystalle (aus Aceton). F: 127—128°. — Wird beim Kochen mit Alkohol hydrolysiert.

6. ***6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

2 - Methyl - 6 - oxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{10}H_{13}ON = HO\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot N\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Neben 2 - Methyl - 7 - oxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin und anderen Produkten aus 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin oder aus 2-Methyl-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin durch Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol (PYMAN, REMFRY, *Soc.* **101**, 1604). — Nadeln (aus Essigester). F: 182—183° (korr.). Schwer löslich in kalten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und in Natronlauge.

2 - Methyl - 6 - benzoyloxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot N\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. Prismen mit $^1/_2H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 91—92° (korr.) (PYMAN, REMFRY, *Soc.* **101**, 1605). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

7. ***7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus inakt. 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (PICTET, SPENGLER, *B.* **44**, 2036). — Kp_{18}: 210—220°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol mit violettblauer Fluorescenz. — Das Hydrochlorid liefert bei der Zinkstaub-Destillation Isochinolin. — Pikrat. F: 198—201°.

2-Methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{13}ON = HO\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot N\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Reduktion von 2-Methyl-7-oxy-isochinoliniumjodid (PYMAN, REMFRY, *Soc.* **101**, 1605). Neben 2-Methyl-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und anderen Produkten durch Reduktion von 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin oder von 2-Methyl-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Natrium und siedendem Amylalkohol (P., R.). — Prismen (aus Aceton). F: 171—172° (korr.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte, unlöslich in Wasser und Soda-Lösung, leicht löslich in verd. Säuren und Natronlauge.

2 - Methyl - 7 - benzoyloxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot N\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. Tafeln (aus Alkohol). F: 97—98° (korr.) (PYMAN, REMFRY, *Soc.* **101**, 1605). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{17}O_2N + HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: 222—224° (korr.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

8. ***6 - Oxy - 2 - methyl - 2.3 - dihydro - indol, 6-Oxy-2-methyl-indolin*** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1-Benzoyl-6-oxy-2-methyl-indolin mit 20%-iger Salzsäure auf 140—150° (v. BRAUN, *B.* **47**, 501). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 86—87°. Kp_{16}: 186—188°. — Hydrochlorid. F: 165°. Leicht löslich in Alkohol. Färbt sich an der Oberfläche violettrot. — Pikrat $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 178°. Leicht löslich in Alkohol.

1-Benzoyl-6-oxy-2-methyl-indolin $C_{16}H_{15}O_2N = HO\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotieren von 1-Benzoyl-6-amino-2-methyl-indolin und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (v. BRAUN, *B.* **47**, 501). — Krystalle (aus Alkohol). F: 235°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

9. ***6 - Oxy - 3 - methyl - 2.3 - dihydro - indol, 6 - Oxy - 3 - methyl - indolin*** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

1-Benzoyl-6-oxy-3-methyl-indolin $C_{16}H_{15}O_2N = HO\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\ N(CO\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}{>}CH_2$. *B.* In geringer Menge durch Diazotieren von 1-Benzoyl-6-amino-3-methyl-indolin und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (v. BRAUN, *B.* **47**, 503). — F: 249°. Schwer löslich in Alkohol.

2. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{13}ON$.

1. ***2-Oxy-6-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-6-methyl-1.2.5.6.7.8-hexahydro-chinolin, 6-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolon-(2)*** $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Schmelzen von 2-Oxy-6-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3) (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1361). — F: 205—206°.

2. ***2-Oxy-7-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-7-methyl-1.2.5.6.7.8-hexahydro-chinolin, 7-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolon-(2)*** $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Schmelzen von 2-Oxy-7-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3) (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1360). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 192—193°.

3. ***2-Oxy-8-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-8-methyl-1.2.5.6.7.8-hexahydro-chinolin, 8-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolon-(2)*** $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Schmelzen von 2-Oxy-8-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3) (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1362). — F: 142°.

4. ***8-Oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{10}H_{13}ON$, Formel I.

I. (NH, CH_2·OH) II. (Cl, N(CH_3), CH_2·OH)

1-Methyl-6-chlor-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{14}ONCl$, Formel II. *B.* Durch Erwärmen von 1-Methyl-6-chlor-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Formaldehyd und konz. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 1109). — Prismen (aus Petroläther). F: 59°. Kp_{18}: 205—210°. — $2C_{11}H_{14}ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Krümelige Masse. F: 190°. Kaum löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{14}ONCl + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 117°.

Hydroxymethylat $C_{12}H_{18}O_2NCl = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_2Cl<\begin{matrix}CH_2 & - & CH_2\\ N(CH_3)_2(OH)\cdot & & CH_2\end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{17}OClN\cdot I$. F: 160° (v. BRAUN, *B.* **49**, 1110).

3. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{15}ON$.

1. ***4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

a) ***Niedrigerschmelzende Form, α-Form*** $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ NH - CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus p-Toluidin bei längerem Aufbewahren mit überschüssigem Acetaldehyd in salzsaurer Lösung, neben der β-Form (S. 209); Trennung der beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in dem die α-Form leichter löslich ist (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 643; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1380). — Tafeln (aus Benzol). F: 108—110°; leicht löslich in Alkohol (J., W.; ED., G., J.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 646. — Liefert beim Erhitzen oder bei der Einw. von Säuren 2.6-Dimethyl-chinolin und 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (J., EVANS, *Soc.* **99**, 338). Das Hydrochlorid geht beim Aufbewahren an der Luft in das Hydrochlorid der β-Form über (ED., G., J.). Gibt bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol β-p-Toluidino-butyraldehyd-oxim (?) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 419) (ED., G., J.).

Benzoylderivat $C_{18}H_{19}O_2N = C_9H_8ON(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der α-Form des 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1381). — Nadeln (aus Benzol). F: 145—146°. Unlöslich in Säuren.

N-Nitroso-O-benzoyl-derivat $C_{18}H_{18}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ N(NO) - CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus der α-Form des 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins beim Behandeln mit salpetriger Säure und Schütteln der Nitroso-Verbindung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1382). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130° bis 132°.

b) ***Höherschmelzende Form, β-Form*** $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ NH — CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* s. S. 208 bei der α-Form. — Tafeln (aus Alkohol). F: 165—169° (bei schnellem Erhitzen) (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 643; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1380). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 646. — Reagiert chemisch wie die α-Form. — Hydrochlorid. Pulver. F: 126—127° (E., G., J.).

O.N-Diacetylderivat $C_{15}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ N(CO \cdot CH_3) — CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus der β-Form des 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und Acetylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1381). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 117° bis 119°. Schwer löslich in Petroläther.

Benzoylderivat $C_{18}H_{19}O_2N = C_9H_8ON(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der β-Form des 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1381). — Prismen oder Tafeln (aus Benzol). F: 170—172°. Unlöslich in Säuren.

N-Nitrosoderivat $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ N(NO) — CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus der β-Form des 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins bei der Einw. von Natriumnitrit in Schwefelsäure (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1381). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 108—110°.

N-Nitroso-O-acetyl-derivat $C_{13}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ N(NO) — CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Acetylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1382). — Gelbe Prismen. F: 68—69°.

N-Nitroso-O-benzoyl-derivat $C_{18}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ N(NO) — CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus dem N-Nitrosoderivat und Benzoylchlorid in Natronlauge (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1382). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 124—125°.

8-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br \langle \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ NH — CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Brom-4-amino-toluol und Acetaldehyd in salzsaurer Lösung (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1387). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (E., G., J.). — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° das Hydrobromid des 2.6-Dimethyl-chinolins (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* **101**, 1391). Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren erhält man 8-Brom-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 8-Brom-2.6-dimethylchinolin (G., J., E.). — Hydrochlorid. F: 123° (E., G., J.).

Acetylderivat $C_{13}H_{16}O_2NBr = C_9H_7ONBr(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 83—85° (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1388).

N-Nitrosoderivat $C_{11}H_{13}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br \langle \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ N(NO) — CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1388).

N-Nitroso-O-acetyl-derivat $C_{13}H_{15}O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br \langle \begin{matrix} CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ N(NO) — CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 136—137° (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1388).

2. ***8-Methyl-6-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $HO \cdot CH_2$, CH_2, CH_2, NH, CH_2, CH_3)

1.8-Dimethyl-6-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{17}ON = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3) \langle \begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ N(CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 1107). — Gelbes Öl. Kp_{20}: 190—200°.

3. ***6-Methyl-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: CH_3, CH_2, CH_2, NH, CH_2, $HO \cdot CH_2$)

1.6-Dimethyl-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{17}ON = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3) \langle \begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ N(CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 1.6-Dimethyl-

1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Formaldehyd-Lösung und Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 1108). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60°. Kp_{16}: 182—185°. — $2C_{12}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 186°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Krystalle. F: 107°.

1.1.6 - Trimethyl - 8 - oxymethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}O_2N = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\end{matrix}$. — Jodid $C_{13}H_{20}ON\cdot I$. F: 157°; schwer löslich in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **49**, 1108).

4. 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CH_3 und CH_3, kondensiert mit Ring $CH(OH)\cdot CH_2$, NH—$CH\cdot CH_3$]

a) ***Niedrigerschmelzende Form, α-Form*** $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ NH\text{———}CH\cdot CH_3\end{matrix}$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. XII, S. 1116* als α-Form des β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds beschriebenen Verbindung zu (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 632, 635; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1376, 1383). — *B.* Zur Bildung vgl. J., WH., *Soc.* **97**, 635. — F: 103—104° (J., WH.). D: 1,13 (J., WH.). Sehr schwer löslich in kaltem, mäßig in heißem Petroläther (J., WH.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 647. — Entgegen den Angaben von v. MILLER, PLÖCHL (*B.* **29**, 1472) konnten JONES, WHITE (*Soc.* **97**, 638) eine Umwandlung in die β-Form beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Umkrystallisieren oder beim Aufbewahren in saurer Lösung nicht beobachten. Die α-Form liefert beim Erhitzen für sich auf 200° oder beim Behandeln mit Säuren 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 2.6.8-Trimethyl-chinolin (J., WH.; J., EVANS, *Soc.* **99**, 335). Liefert bei der Einw. von 1 Mol Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure 1-Nitroso-4-oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin; bei der Einw. von überschüssigem Natriumnitrit entsteht eine bei 97—103° schmelzende Verbindung $C_{12}H_{15}O_3N_3$ (?) (E., G., J.). Beim Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin erhält man Tafeln vom Schmelzpunkt 70—71° (E., G., J.). Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge das N-Benzoylderivat der β-Form (S. 211), mit Benzoylchlorid in Pyridin das O.N-Dibenzoylderivat (s. u.) (J., WH.; E., G., J.). Bei der Einw. von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Alkohol erhält man β-[2.4-Dimethyl-anilino]-butyraldehyd-phenylbenzylhydrazon (J., WH., *Soc.* **97**, 641). — $C_{12}H_{17}ON + HCl$. Zerfließliche Masse. F: 85° (Zers.) (J., WH.).

O.N-Dibenzoylderivat $C_{26}H_{25}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\text{———}CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus der α-Form des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und Benzoylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1384). — Prismen (aus Alkohol). F: 143° bis 144°.

N-Nitrosoderivat $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ N(NO)\text{—}CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus der α-Form des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und 1 Mol Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1385). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 80—81°.

N-Nitroso-O-acetyl-derivat $C_{14}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\\ N(NO)\text{———}CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem N-Nitrosoderivat und Acetylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1386). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 87—89°.

b) ***Höherschmelzende Form, β-Form*** $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ NH\text{———}CH\cdot CH_3\end{matrix}$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. XII, S. 1117* als β-Form des β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds beschriebenen Verbindung zu (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 635; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1383). — *B.* Zur Bildung vgl. JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 635. — Nadeln (aus Benzol). F: 127—128° (J., WH.). D: 1,19 (J., WH.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 647. — Gibt beim Erhitzen für sich auf 200° oder beim Behandeln mit Säuren 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 2.6.8-Trimethyl-chinolin (J., WH.; JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 335). — Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man das N-Benzoylderivat (S. 211), mit Benzoylchlorid in Pyridin das O.N-Dibenzoylderivat (S. 211) (J., WH.; E., G., J.). Reagiert mit N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin wie die α-Form (s. o.) (J., WH.). — $C_{12}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 135—136° (J., WH., *Soc.* **97**, 639).

O.N-Diacetylderivat $C_{16}H_{21}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\\ N(CO\cdot CH_3)\text{———}CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus der *β*-Form des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und Acetylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1384). — Prismen (aus Petroläther). F: 94° bis 95°.

N-Benzoylderivat $C_{19}H_{21}O_2N = (CH_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\text{———}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. XII, S. 1119* als *β*-[(2.4-Dimethyl-phenyl)-benzoyl-amino]-butyraldehyd beschriebenen Verbindung zu (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1384; vgl. JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 642). — *B.* Aus den beiden Formen des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge in Benzol (J., WH.). — F: 150—151° (E., G., J.). Fast unlöslich in verd. Säuren (J., WH.).

O.N-Dibenzoylderivat $C_{26}H_{25}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\text{———}CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus der *β*-Form des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und Benzoylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1384). Aus dem N-Benzoylderivat (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (E., G., J.). — Prismen und Tafeln (aus Alkohol). F: 145—146°.

N-Nitrosoderivat $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ N(NO)\text{—}CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus der *β*-Form des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins bei der Einw. von Kaliumnitrit in verd. Salzsäure oder Essigsäure (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 642; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1385). — Gelbliche Krystalle. F: 117° (E., G., J.).

N-Nitroso-O-acetyl-derivat $C_{14}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\\ N(NO)\text{————}CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Acetylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1386). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 110—111°.

N-Nitroso-O-benzoyl-derivat $C_{19}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ N(NO)\text{————}CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus dem N-Nitrosoderivat (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1385). — Prismen (aus Alkohol). F: 110—111°.

5. 4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), CH_3 (links), CH_3 (unten), anelliert mit $CH(OH)\cdot CH_2$ und $NH\text{—}CH\cdot CH_3$)

a) ***Niedrigerschmelzende Form, α-Form*** $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_3C_6H\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ NH\text{———}CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Pseudocumidin und Acetaldehyd in verd. Salzsäure, neben der *β*-Form (s. u.) (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 643; vgl. EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1376, 1388; G., J., EVANS, *Soc.* **101**, 1392). — F: 80°. — Das Gemisch mit der *β*-Form liefert beim Erhitzen auf 160° oder beim Kochen mit Mineralsäuren 2.5.6.8-Tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 2.5.6.8-Tetramethyl-chinolin (G., J., Ev.).

b) ***Höherschmelzende Form, β-Form*** $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_3C_6H\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ NH\text{———}CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* s. o. bei der *α*-Form. — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 110—112° (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 643; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1388). — Das Gemisch mit der *α*-Form liefert beim Erhitzen für sich auf 160° oder beim Kochen mit Mineralsäuren 2.5.6.8-Tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 2.5.6.8-Tetramethyl-chinolin (G., J., EVANS, *Soc.* **101**, 1392).

Benzoylderivat $C_{20}H_{23}O_2N = C_9H_6ON(CH_3)_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der *β*-Form des 4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und Benzoylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1389). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240—241°.

N-Nitrosoderivat $C_{13}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ N(NO)\text{—}CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. Prismen und Tafeln (aus Äther). F: 110—112° (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1389).

6. **4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-4-phenyl-piperidin** $C_{15}H_{23}ON$ = $H_2C\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C$—NH—$C(CH_3)_2$. *B.* Aus Triacetonamin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (CLARKE, FRANCIS, *B.* **45**, 2063). — Krystalle (aus Benzol). F: 130°.

6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

1. Oxy-Verbindungen C_8H_7ON.

1. *2-Oxy-indol (Oxindol)* $C_8H_7ON = C_6H_4<^{CH}_{NH}>C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Oxo-indolin, S. 289.

2. *3-Oxy-indol* bezw. *3-Oxo-2.3-dihydro-indol, 3-Oxo-indolin* C_8H_7ON, Formel I bezw. II, *Indoxyl (S. 69). B.* Beim Schmelzen von N.N'-Diphenyl-äthylendiamin mit Ätzalkalien und Ätzkalk (BASF, D. R. P. 220172; *C.* **1910** I, 1200; *Frdl.* **10**, 346). Beim Erhitzen von phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium mit höchstens der gleichen Gewichtsmenge Natriumhydroxyd bei Gegenwart von Paraffin auf 270—300° (MICHEL, D. R. P. 232986; *C.* **1911** I, 1091; *Frdl.* **10**, 345). Bei Einw. von kalter wäßrig-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung auf Isatin-α-anil oder auf 2-Anilino-3-oxo-indolin (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1385). — Abscheidung aus den Indoxylschmelzen des Phenylglycins bezw. der Phenylglycin-o-carbonsäure in Form der Alkalisalze durch Zusatz von wenig Wasser unter Kühlung: Höchster Farbw., D. R. P. 233466, 237359; *C.* **1911** I, 1262; II, 651; *Frdl.* **10**, 349, 350. — Liefert beim Erhitzen mit Alkalien, evtl. im Gemisch mit Erdalkalihydroxyden, und Wasser unter Druck auf Temperaturen oberhalb 200° und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck Indol (BASF, D. R. P. 260327; *C.* **1913** II, 104; *Frdl.* **11**, 278). Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge unter Druck auf 160—170° und nachfolgenden Oxydieren mit Luft Indoxylrot $C_6H_4<^{CO}_{N}>C\cdot CH<^{CH}_{C_6H_4}>N$ (Syst. No. 3574) (SCHMITZ-DUMONT, HAMANN, GELLER, *A.* **504** [1933], 4, 16; vgl. BASF, D. R. P. 255691; *C.* **1913** I, 481; *Frdl.* **11**, 314; REINKING, *C.* **1912** II, 928). Beim Behandeln mit α-Naphthol, Eisenchlorid und Salzsäure in Eisessig erhält man [Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon und [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3228) (JOLLES, *H.* **95**, 31; *J. pr.* [2] **92**, 206; D. R. P. 305558; *C.* **1919** IV, 619; *Frdl.* **13**, 454); bei der analogen Reaktion mit Thymol entsteht [p-Cymol-(2)]-[indol-(2)]-indolignon $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:C<^{C(CH_3):CH}_{CH:C(C_3H_7)}>CO$ (Syst. No. 3225) (J., *M.* **36**, 461; *J. pr.* [2] **92**, 203; vgl. *H.* **87**, 310; **95**, 31). Indoxyl gibt mit ½ Mol Glyoxal in wäßr.-alkoh. Salzsäure die Verbindung $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:CH\cdot CH:C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3601) (FRIEDLAENDER, RISSE, *B.* **47**, 1923; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 239916; *C.* **1911** II, 1566; *Frdl.* **10**, 550); reagiert analog mit Phthalaldehyd und Terephthalaldehyd (FR., R.; vgl. K. & Co.). Liefert mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in schwach alkal. Lösung einen Küpenfarbstoff (K. & Co., D. R. P. 286151; *C.* **1915** II, 569; *Frdl.* **12**, 277). Kondensiert sich mit 2-Amino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung zu Chindolin (Syst. No. 3489) (NOELTING, STEUER, *B.* **43**, 3512). Kupplung mit Oxyazofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 283808; *C.* **1915** I, 1238; *Frdl.* **12**, 276. Gibt mit Isatinchlorid (Syst. No. 3184) in Gegenwart von Pyridin Indigo (WAHL, BAGARD, *Bl.* [4] **7**, 1100). Liefert beim Behandeln mit Isatin in alkal. Lösung Chindolincarbonsäure (s. nebenstehende Formel, Syst. No. 3652) (NOELTING, STEUER, *B.* **43**, 3513). Beim Umsetzen mit Isatin-α-anil in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge in einer Leuchtgas-Atmosphäre erhält man das Anil des Indirubins (Syst. No. 3599) (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1385). Bei der Kondensation mit 5-Brom-isatin entsteht [Indol-(2)]-[5-brom-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (W., B., *Bl.* [4] **9**, 56).

I. (C·OH, NH, CH) II. (CO, NH, CH₂)

(C=N, NH, C=C, CO₂H)

S. 69, Z. 29 v. u. statt „Magnesiumnitrit" lies „Magnesiumnitrid".

3-Methoxy-indol, Indoxyl-methyläther $C_9H_9ON = C_6H_4<^{C(O\cdot CH_3)}_{NH}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methoxy-indol-carbonsäure-(2) auf den Schmelzpunkt (v. AUWERS, *A.* **393**, 380). — Fäkalartig riechende Nadeln (aus Ligroin). F: 69—70°. Kp_{18-19}: ca. 170°. Schwer löslich in kaltem Ligroin und Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Lösungs-

mitteln. — Liefert beim Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure Indigo. — Färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan braunrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichviolett.

3-Acetoxy-indol, O-Acetyl-indoxyl $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<\overset{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>CH$ *(S. 71)*. Blätter oder Spieße (aus Wasser). F: 126—127° (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 327). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig Indirubin.

Di-[indolyl-(3)]-äther $C_{16}H_{12}ON_2 = \left[C_6H_4<\overset{C}{NH}>CH\right]_2O$. Zur Konstitution vgl. BAUDISCH, HOSCHEK, *B.* **49**, 2580. — *B.* Beim Belichten von Indol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Luft (ODDO, *G.* **46** I, 325). — Gelbes Pulver (aus verd. Methanol oder aus Essigester + Petroläther). Sintert bei ca. 220°; F: 269° (Zers.) (O.). Löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, mit gelber bis brauner Farbe in Anilin, Pyridin und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Petroläther (O.). Löslich in siedender Kalilauge (O.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Indirubin (O.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung (O.).

Schwefelsäure-mono-[indolyl-(3)-ester], Indoxylschwefelsäure, „Harnindican" $C_8H_7O_4NS = C_6H_4<\overset{C(O\cdot SO_2\cdot OH)}{NH}>CH$ *(S. 71)*. *V.* und *B.* Über die Ausscheidung von Harnindican bei verschiedener Ernährung vgl. v. MORACZEWSKI, HERZFELD, *Bio. Z.* **51**, 314. — Man erhält das Kaliumsalz bei Einw. von Chlorsulfonsäure auf N-Acetyl-indoxyl in Pyridin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Kalilauge (SCHWENK, JOLLES, *Bio. Z.* **69**, 468; vgl. J., SCH., *Bio. Z.* **68**, 348). — Isolierung aus Harn: HOPPE-SEYLER, *H.* **97**, 171. — $KC_8H_6O_4NS$. Schuppen. Zersetzt sich bei 179—180° (SCH., J.). Liefert in wäßr. Lösung bei Bestrahlung mit natürlichem oder künstlichem Licht in Gegenwart verschiedener Katalysatoren geringe Mengen Indigo (NEUBERG, SCHWENK, *Bio. Z.* **71**, 221). Wird im Harn durch manche Bakterien, namentlich Coli-Bacillen gespalten (HOPPE-SEYLER, *H.* **97**, 250).

Analytisches. Nachweis im Harn. Man versetzt 10 cm³ Harn mit 1 cm³ einer 5%igen alkoholischen Thymol-Lösung und dann mit 10 cm³ rauchender Salzsäure, die 5 g Eisenchlorid in 1 l enthält; nach 15 Min. schüttelt man mit 4 cm³ Chloroform, in dem sich das entstandene [p-Cymol-(2)]-[indol-(2)]-indolignon-hydrochlorid mit violetter Farbe löst; es lassen sich so in 10 cm³ Harn noch 0,0032 mg Indican nachweisen (JOLLES, *H.* **87**, 312; **94**, 83; *M.* **36**, 466). Ähnlich gestaltet sich der Nachweis bei Anwendung von α-Naphthol (J., *H.* **95**, 32). Über Farbreaktionen mit Xylenolen, 4-Brom-thymol und Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) vgl. J., *H.* **95**, 29, 33. Zum Nachweis im Harn vgl. a. JUSTIN-MUELLER, *C.* **1916** II, 242; **1917** II, 165. Nachweis im Harn bei Gegenwart von Jodiden: SPIETHOFF, *C.* **1910** II, 45; REICHARDT, *C.* **1911** I, 1560. — Zur quantitativen Bestimmung eignet sich die Reaktion von JOLLES mit Thymol (s. o.); den erhaltenen Chloroform-Extrakt vergleicht man colorimetrisch mit einer Standard-Lösung des Farbstoffs (J., *H.* **94**, 84; *M.* **36**, 466). Colorimetrische Bestimmung des durch Behandeln mit Isatin-Salzsäure entstehenden Indigrots: AUTENRIETH, KOENIGSBERGER, *C.* **1910** I, 2032.

Doppelsalz aus indoxylschwefelsaurem Barium und indoxylglucuronsaurem Barium s. in der 4. Hauptabt., Kohlenhydrate.

1-Methyl-3-acetoxy-indol, N-Methyl-O-acetyl-indoxyl $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<\overset{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{N(CH_3)}>CH$. *B.* Bei längerem Kochen von N-Methyl-anthranilsäure mit Chloressigsäure in Natriumcarbonat-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2075). — Tafeln (aus Petroläther). F: 57°. — Beim Einleiten von Luft in eine Lösung in warmem wäßrig-alkoholischem Ammoniak entsteht N.N-Dimethyl-indigo. Wird durch Natronlauge und Soda-Lösung äußerst leicht verseift unter Bildung gelber, grün fluorescierender Produkte.

1-Acetyl-3-oxy-indol, N-Acetyl-indoxyl $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<\overset{C(OH)}{N(CO\cdot CH_3)}>CH$ *(S. 72)*. *B.* Beim Erhitzen von Indoxylsäure mit Essigsäureanhydrid auf 90—100° (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 326). — F: 136° (V., v. PF.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumpermanganat in Aceton 1.1'-Diacetyl-indigo und N-Acetyl-anthranilsäure (V., v. PF.). Gibt bei Behandlung mit Chlorsulfonsäure in Pyridin Indoxylschwefelsäure (JOLLES, SCHWENK, *Bio. Z.* **68**, 348; SCH., J., *Bio. Z.* **69**, 468).

1-Benzoyl-3-oxy-indol, N-Benzoyl-indoxyl $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4<\overset{C(OH)}{N(CO\cdot C_6H_5)}>CH$ *(S. 73)*. *B.* Aus dem Hydrojodid des ω-Amino-2-oxy-acetophenons bei Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin (TUTIN, *Soc.* **97**, 2518).

Indoxyl-N-carbonsäurechlorid $C_9H_6O_2NCl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N(COCl)}>CH$. *B.* Bei Einw. von Phosphor auf Indoxyl in neutraler oder schwach saurer Lösung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 232780; *C.* **1911** I, 1090; *Frdl.* **10**, 353). — Krystalle. F: 109—110°. Löslich in Alkohol mit braunroter, in Benzol und Eisessig mit schwach rotvioletter Farbe. — Die Lösung in konz. Salzsäure ist braun, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün. — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung eine tiefrote Färbung.

1-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-3-oxy-indol, N-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-indoxyl $C_{10}H_5O_2NCl_4 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N(CO\cdot CH_3)}>CH$. *B.* Beim Kochen von 3.4.5.6-Tetrachlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. entwässertem Natriumacetat, neben der Diacetylverbindung (s. u.) (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 485). — Mikroskopische Prismen (aus Äther). F: 195° (unkorr.). Löslich in Äther.

1-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-3-acetoxy-indol, O.N-Diacetyl-4.5.6.7-tetrachlor-indoxyl $C_{12}H_7O_3NCl_4 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{N(CO\cdot CH_3)}>CH$. *B.* Beim Kochen von 3.4.5.6-Tetrachlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. entwässertem Natriumacetat, neben der vorangehenden Verbindung (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 485). — Bläuliche Krystalle (aus Äther). F: 167° (unkorr.). Schwer löslich in Äther.

1-Methyl-6-brom-3-acetoxy-indol, N-Methyl-O-acetyl-6-brom-indoxyl $C_{11}H_{10}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von N-Methyl-5-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2080). — Hellgraue Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. — Gibt bei vorsichtiger Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgender Oxydation mit Kaliumferricyanid 1.1′-Dimethyl-6.6′-dibrom-indigo.

[Formel: Br·C₆H₃ — C·O·CO·CH₃ / CH / N·CH₃]

N(oder O)-Acetyl-6-brom-indoxyl $C_{10}H_8O_2NBr$, Formel I oder II. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIEDLAENDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 37). — Fast farblose Prismen (aus verd. Alkohol). F: 118,5°. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge und nachfolgenden Oxydieren mit Luft 6.6′-Dibrom-indigo.

[Formeln: I. Br·C₆H₃ — C·OH / CH / N·CO·CH₃ — II. Br·C₆H₃ — C·O·CO·CH₃ / CH / NH]

Di-[indolyl-(3)]-sulfid(?) $C_{16}H_{12}N_2S = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{C_6H_4}>C\cdot S\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{C_6H_4}>NH$(?). Zur Konstitution vgl. ODDO, MINGOIA, *G.* **56** [1926], 782. — *B.* Bei Einw. von Schwefel oder Chlorschwefel SCl_2 auf Indolmagnesiumbromid in Äther (MADELUNG, TENCER, *B.* **48**, 951). Beim Erwärmen von Di-[indolyl-(3)]-sulfoxyd(?) (s. u.) mit Zinkstaub und Eisessig (M., T.). — Nadeln (aus Xylol). F: 232° (M., T.). Leicht löslich in Aceton, schwerer in anderen organischen Lösungsmitteln (M., T.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Indol auf (M., T.). Sehr beständig gegen chemische Reagenzien (M., T.).

Di-[indolyl-(3)]-sulfoxyd(?) $C_{16}H_{12}ON_2S = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{C_6H_4}>C\cdot SO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{C_6H_4}>NH$(?). Zur Konstitution vgl. ODDO, MINGOIA, *G.* **56** [1926], 782. — *B.* Beim Behandeln von Indolmagnesiumbromid mit Schwefeldioxyd in Äther (MADELUNG, TENCER, *B.* **48**, 952). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 157° (Zers.) (M., T.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Di-[indolyl-(3)]-sulfid(?) (M., T.). Die Lösungen zersetzen sich bei längerem Kochen zum Teil unter Bildung von Indol und Schwefeldioxyd (M., T.).

2. Oxy-Verbindungen C_9H_9ON.

1. ***2-Oxy-3.4-dihydro-chinolin (3.4-Dihydro-carbostyril, Hydrocarbostyril)*** $C_9H_9ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{N=C\cdot OH}$ ist desmotrop mit 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, S. 293.

2. ***2-Oxy-1.2-dihydro-chinolin*** $C_9H_9ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{NH\cdot CH\cdot OH}$.

1-Diphenylaminoformyl-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{N[CO\cdot N(C_6H_5)_2]\cdot CH\cdot OH}$. Vgl. N-Diphenylaminoformyl-chinoliniumhydroxyd, S. 140.

1 - Diphenylaminoformyl - 2 - methoxy - 1.2 - dihydro - chinolin $C_{23}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CH=\!=\!=CH}_{N[CO\cdot N(C_6H_5)_2]\cdot CH\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Aus N-Diphenylaminoformyl-chinoliniumchlorid (S. 140) durch vorsichtiges Behandeln mit 1n-Natronlauge und Einw. von Methanol auf das Reaktionsprodukt (Herzog, Budy, *B.* **44**, 1594). — Gelbliche Nadeln. F: 160—162°.

1 - Diphenylaminoformyl - 2 - äthoxy - 1.2 - dihydro - chinolin $C_{24}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CH=\!=\!=CH}_{N[CO\cdot N(C_6H_5)_2]\cdot CH\cdot O\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus N-Diphenylaminoformyl-chinoliniumchlorid (S. 140) durch Behandeln mit 1n-Natronlauge und nachfolgende Einw. von Alkohol (Herzog, Budy, *B.* **44**, 1594). — Gelbliche Nadeln. F: 195° (bei schnellem Erhitzen).

1 - Methyl - 3 - brom - 8 - nitro - 2 - oxy - 1.2 - dihydro - chinolin $C_{10}H_9O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 3-Brom-8-nitro-chinolin-hydroxymethylat, S. 142.

[Formel: Benzolring mit O_2N; CH=CBr; N(CH₃)·CH·OH]

1-Methyl-3-brom-8-nitro-2-methoxy-1.2-dihydro-chinolin $C_{11}H_{11}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CH=\!=CBr}_{N(CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-3-brom-8-nitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin (S. 142) mit Methanol (Decker, Kaufmann, *J. pr.* [2] **84**, 448). — Hellbraune Nadeln. F: 101—103°.

1 - Methyl - 3 - brom - 8 - nitro - 2 - äthoxy - 1.2 - dihydro - chinolin $C_{12}H_{13}O_3N_2Br$ = $O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CH=\!=CBr}_{N(CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot C_2H_5}$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-3-brom-8-nitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin (S. 142) mit Alkohol (Decker, Kaufmann, *J. pr.* [2] **84**, 448). — Hellbraune Prismen. F: 90—91°.

1 - Methyl - 6 - brom - 8 - nitro - 2 - oxy - 1.2-dihydro-chinolin $C_{10}H_9O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 6-Brom-8-nitro-chinolin-hydroxymethylat, S. 142.

[Formel: Br-Benzolring mit O_2N; CH=CH; N(CH₃)·CH·OH]

1-Methyl-6-brom-8-nitro-2-methoxy-1.2-dihydro-chinolin $C_{11}H_{11}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_2Br\langle{}^{CH=\!=CH}_{N(CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Bei Einw. von Methanol auf 1-Methyl-6-brom-8-nitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin (S. 142) (Decker, Kaufmann, *J. pr.* [2] **84**, 447). — Braungelbe Krystalle. F: 121—122°.

1 - Methyl - 6 - brom - 8 - nitro - 2 - äthoxy - 1.2 - dihydro - chinolin $C_{12}H_{13}O_3N_2Br$ = $O_2N\cdot C_6H_2Br\langle{}^{CH=\!=CH}_{N(CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot C_2H_5}$. *B.* Bei Einw. von Alkohol auf 1-Methyl-6-brom-8-nitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin (S. 142) (Decker, Kaufmann, *J. pr.* [2] **84**, 447). — Prismen. F: 111°.

1 - Methyl - 6.8 - dinitro - 2 - oxy - 1.2 - dihydro - chinolin $C_{10}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 6.8-Dinitro-chinolin-hydroxymethylat, S. 142.

[Formel: O_2N-Benzolring mit O_2N; CH=CH; N(CH₃)·CH·OH]

1 - Methyl - 6.8 - dinitro - 2 - methoxy-1.2-dihydro-chinolin $C_{11}H_{11}O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_2\langle{}^{CH=\!=CH}_{N(CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-6.8-dinitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin (S. 142) mit Methanol (Decker, Kaufmann, *J. pr.* [2] **84**, 446; K., Strübin, *B.* **44**, 686). — Krystalle (aus Methanol). F: 110° (K., Str.).

1 - Methyl - 6.8 - dinitro - 2 - äthoxy - 1.2 - dihydro - chinolin $C_{12}H_{13}O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_2\langle{}^{CH=\!=CH}_{N(CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot C_2H_5}$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-6.8-dinitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin (S. 142) mit Alkohol (Decker, Kaufmann, *J. pr.* [2] **84**, 446; K., Strübin, *B.* **44**, 686). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei ca. 124° (K., Str.).

1 - Methyl - 6.8 - dinitro - 2 - isobutyloxy - 1.2 - dihydro - chinolin $C_{14}H_{17}O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_2\langle{}^{CH=\!=CH}_{N(CH_3)\cdot CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Analog dem Methyläther (Decker, Kaufmann, *J. pr.* [2] **84**, 446). — Hellbraune Krystalle. F: 87°.

Bis - [1 - methyl - 6.8 - dinitro - 1.2 - dihydro - chinolyl - (2)] - äther $C_{20}H_{16}O_9N_6$ = $\left[(O_2N)_2C_6H_2\langle{}^{CH=\!=CH}_{N(CH_3)\cdot CH-}\right]_2 O$. *B.* Bei Einw. von Äther, Benzol oder Toluol auf frisch

dargestelltes 1-Methyl-6.8-dinitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin (S. 142) (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 687). — Hellgelbe Flocken oder bräunlichgelbes Pulver. Sintert bei ca. 199°. — Gibt mit Mineralsäuren 1-Methyl-6.8-dinitro-chinoliniumsalze. Liefert beim Erwärmen mit Alkohol 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin (S. 215).

3. ***1-Oxy-1.2-dihydro-isochinolin, 1.2-Dihydro-isocarbostyril*** $C_9H_9ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}{=}CH\\CH(OH)\cdot NH\end{matrix}$.

2-Methyl-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}{=}CH\\CH(OH)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$. Vgl. Isochinolin-hydroxymethylat, S. 144.

2-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{15}H_{11}O_5N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}{=}CH\\CH(OH)\cdot N\cdot C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$. Vgl. N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd, S. 144.

2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{15}H_{10}O_5N_3Cl = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}{=}CH\\CH(OH)\cdot N\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2\end{matrix}$. Vgl. N-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd, S. 145.

2-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{13}O_5N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}{=}CH\\CH(O\cdot CH_3)\cdot N\cdot C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$. *B.* Aus freiem N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd durch Erwärmen mit Methanol oder aus seinem Chlorid durch Behandeln mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 118). — Tiefrote Krystalle. F: 149°. Schwer löslich in Methanol. — Geht beim Kochen mit Alkohol in 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin (s. u.) über.

2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{12}O_5N_3Cl = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}{=}CH\\CH(O\cdot CH_3)\cdot N\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von N-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd in Chloroform-Lösung mit Methanol (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 272). — Tiefrote Nadeln. F: 164—165° (Zers.). Schwer löslich in Methanol, leicht in Aceton und heißem Chloroform.

2-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{17}H_{15}O_5N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}{=}CH\\CH(O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd durch Behandeln mit Alkohol in Chloroform-Lösung oder aus seinem Chlorid durch Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 118). — Hellrote, goldglänzende Prismen (aus Chloroform). Ziegelrote Blätter (aus Alkohol). F: 135°. Ziemlich leicht löslich. — Liefert beim Kochen mit Methanol die entsprechende Methoxyverbindung (s. oben).

2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{17}H_{14}O_5N_3Cl = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}{=}CH\\CH(O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von N-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd in Chloroform-Lösung mit Alkohol (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 272). — Rote Blättchen. F: 156—157° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton und heißem Chloroform.

2-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-isobutyloxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{19}H_{19}O_5N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}{=}CH\\CH[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot N\cdot C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd mit Isobutylalkohol (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 119). — Orangerote Krystalle (aus Isobutylalkohol). F: 122°.

Verbindungen $C_{30}H_{22}O_{10}N_6$ **und** $C_{30}H_{20}O_{10}N_6Cl_2$, Formel I; $R = C_6H_3(NO_2)_2$ bezw. $C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Verbindungen, denen diese Formeln zugeschrieben werden, s. bei N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd (S. 144) bezw. N-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd (S. 145).

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{-}N\cdot R\end{matrix}$; $O\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot NH\cdot R$

II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\CH(OH){-}N{-}C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$ (CH·OH; NO_2, NO_2)

2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{19}H_{13}O_5N_3$, Formel II (S. 216). Vgl. N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumhydroxyd, S. 146.

2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{20}H_{15}O_5N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH\\ CH(O\cdot CH_3)\cdot N\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2\end{matrix}$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumhydroxyd durch Kochen mit Methanol oder aus dem entsprechenden Chlorid durch Einw. von Alkali, Soda oder besser Ammoniak in methylalkoholischer Lösung (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 327). — Dunkelrote Nädelchen. F: 160° (Zers.). Löslich in Methanol, leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Aceton. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Isochinolinsalz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1) (S. 143).

2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{21}H_{17}O_5N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH\\ CH(O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2\end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 328). — Braunviolette Blättchen. F: 150° (Zers.). Ist leichter löslich als die vorangehende Verbindung.

2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-isobutyloxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{23}H_{21}O_5N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH\\ CH[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot N\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Isobutylalkohol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 328). — Orangefarbenes Pulver oder fast schwarze Krystalle. F: 118° (Zers.).

2.2′-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin] $C_{24}H_{18}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. N.N′-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumhydroxyd, S. 147.

[Formel: zwei Isochinolinringe mit CH=CH, CH(OH) und N, verbunden über $O_2N\cdot C_6H_2\cdot NO_2$]

2.2′-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin] $C_{26}H_{22}O_6N_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH\quad HC=\!=\!=CH\\ CH(O\cdot CH_3)\cdot N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N\cdot(CH_3\cdot O)CH\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 2.2′-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin] (S. 147) mit Methanol in Chloroform-Lösung (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 267). — Tiefrote Nadeln. Zersetzt sich bei 180—190°. Verpufft bei raschem Erhitzen.

2.2′-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin] $C_{28}H_{26}O_6N_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH\quad HC=\!=\!=CH\\ CH(O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N\cdot(C_2H_5\cdot O)CH\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 267). — Rote Nadeln. F: 172°. Verpufft bei raschem Erhitzen.

4. ***3-Oxy-2-methyl-indol*** $C_9H_9ON = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\ NH\end{matrix}>C\cdot CH_3$.

Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-äther $C_{18}H_{16}ON_2 = HN<\begin{matrix}C(CH_3)\\ C_6H_4\end{matrix}>C\cdot O\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\\ C_6H_4\end{matrix}>NH$. *B.* Aus 2-Methyl-indol durch Autoxydation im Licht (ODDO, *G.* **46** I, 324; **50** II [1920], 269; BAUDISCH, HOSCHEK, *B.* **49**, 2580) sowie durch Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Äther oder mit CAROscher Säure (PLANCHER, COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** I, 454). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 208—209° (O.), 209—210° (P., C.), 210° (B., H.). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol (O.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Suspension N-Acetyl-anthranilsäure (B., H.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Methyl-2.3-dihydro-indol (B., H.; P., C.). Beim Behandeln mit verd. Mineralsäuren (B., H.) sowie beim Kochen mit Eisessig (P., C.) tritt eine rote Färbung auf. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (P., C.).

Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-sulfid $C_{18}H_{16}N_2S = HN<\begin{matrix}C(CH_3)\\ C_6H_4\end{matrix}>C\cdot S\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\\ C_6H_4\end{matrix}>NH$. Zur Konstitution vgl. ODDO, MINGOIA, *G.* **56** [1926], 785. — *B.* Beim Behandeln von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Schwefel in Äther (MADELUNG, TENCER, *B.* **48**, 952). — F: 226° (M., T.).

5. ***2-Oxy-3-methyl-indol (3-Methyl-oxindol)*** $C_9H_9ON = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)\\ NH\end{matrix}>C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Oxo-3-methyl-indolin, S. 293.

6. ***5-Oxy-3-methyl-indol*** C_9H_9ON, s. nebenstehende Formel. HO·C₆H₃ ... C·CH₃ / NH / CH

5 - Oxy - 1.3 - dimethyl - indol, Physostigmol $C_{10}H_{11}ON$ = $HO\cdot C_6H_3<^{C(CH_3)}_{N(CH_3)}>CH$. Zur Konstitution vgl. STEDMAN, *Soc.* **125** [1924], 1374; SPÄTH, BRUNNER, *B.* **58** [1925], 519; KEIMATSU, SUGASAWA, *C.* **1928** II, 49. — *B.* Aus Eserolin-jodmethylat (s. 4. Hauptabt.) durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 200° (STRAUS, *A.* **406**, 337), in geringerer Ausbeute auch durch Umwandlung über das Sulfat in das Carbonat und Destillation des Carbonats unter vermindertem Druck (STR., *A.* **401**, 371). — Nadeln (durch Sublimation bei 120° und 0,01 mm Druck) (STR., *A.* **406**, 337). F: 103° (STR., *A.* **406**, 338). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in Wasser (STR., *A.* **401**, 371). Unlöslich in Soda-Lösung, sehr leicht löslich in verd. Natronlauge (STR., *A.* **401**, 372). — Wird durch sodaalkalische Permanganat-Lösung oder durch ammoniakalisch-alkalische Silber-Lösung oxydiert (STR., *A.* **401**, 372). — Die Lösung in verd. Alkohol wird auf Zusatz von Eisenchlorid grün, dann rasch dunkel (STR., *A.* **401**, 372). Die alkal. Lösung gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure eine intensive blaurote Färbung (STR., *A.*, **401**, 373). — Pikrat $C_{10}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 161—162° (STR., *A.* **401**, 373). Leicht löslich in Alkohol mit rotgelber Farbe unter teilweiser Zersetzung.

5 - Methoxy - 1.3 - dimethyl - indol, Physostigmol - methyläther $C_{11}H_{13}ON$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<^{C(CH_3)}_{N(CH_3)}>CH$. *B.* Beim Schütteln von Physostigmol mit Dimethylsulfat und wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (STRAUS, *A.* **406**, 340). — Blätter (aus Methanol). F: 60—61°. Unlöslich in Alkalien. — Pikrat. Rote Nadeln.

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{11}ON$.

1. ***2 (oder 3) - [α - Oxy-äthyl]-pyrrocolin, 2 (oder 3)-[α-Oxy-äthyl]-indolizin*** $C_{10}H_{11}ON$, Formel I oder II; R = H.

2 (oder 3) - [β.β.β - Trichlor - α - oxy - äthyl] - pyrrocolin, 2 (oder 3)-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-indolizin, Chloralpyrrocolin $C_{10}H_8ONCl_3$, Formel I oder II; R = Cl.

I. (N, CH, CH, C·CH(OH)·CR₃)   II. (N, CH, CH, C·CH(OH)·CR₃)

B. Beim Umsetzen von Pyrrocolin mit Chloralhydrat in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **45**, 745). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 92°. — Wird an der Luft blau.

2. ***3-[β-Oxy-äthyl]-indol, β-Indolyl-äthylalkohol, Tryptophol*** $C_{10}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *V.* und *B.* Aus Tryptophan bei der Vergärung mit Zucker in wäßr. Lösung durch frische Preßhefe in einer Ausbeute bis zu 80% oder durch Einw. von Willia anomala in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart anorganischer Salze (EHRLICH, *B.* **45**, 884, 889); in geringer Menge auch bei der Vergärung von reinem Zucker durch reine Hefe; findet sich daher in Produkten der Hefegärung, z. B. in Wein (E., *Bio. Z.* **79**, 232; SCHAFFER, *C.* **1913** II, 1338). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). Monoklin (RICHARZ, *B.* **45**, 885). Schmeckt sehr schwach bitter und stechend (E., *B.* **45**, 886). F: 59° (E., *B.* **45**, 884). Anscheinend unzersetzt destillierbar (E., *B.* **45**, 886). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigester, leicht in Amylalkohol, Benzol und heißem Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Wasser, Ligroin und Petroläther (E., *B.* **45**, 885). — Spaltet bei starkem Überhitzen sowie bei längerem Kochen mit Alkalien Indol ab (E., *B.* **45**, 886). — Farbreaktionen: E., *B.* **45**, 886. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rot. Tryptophol gibt mit Glyoxylsäure und konz. Salzsäure oder Schwefelsäure eine braunrote Färbung. Die wäßr. Lösung wird beim Erwärmen mit MILLONs Reagens gelblich, dann gelbbraun. Ein mit der alkoh. Lösung von Tryptophol getränkter Fichtenspan wird bei Berührung mit konz. Salzsäure blau. Die wäßr. Lösung gibt beim Zufügen einer alkoh. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd und wenig 25%iger Salzsäure eine violettrote Färbung (Empfindlichkeit 1 : 10000); der Farbstoff läßt sich durch Amylalkohol extrahieren und wird beim Aufbewahren allmählich blau. — Pikrat $C_{10}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Ziegelrote Nadeln (aus Wasser). F: 96° (E., *B.* **45**, 887). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, leicht in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, schwer in Ligroin. Die Lösungen in Ligroin und Benzol sind farblos, diejenigen in Wasser und den meisten anderen Lösungsmitteln intensiv gelb.

3-[β-Benzoyloxy-äthyl]-indol, Tryptopholbenzoat $C_{17}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4 < \frac{C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)}{NH} > CH$. *B.* Beim Schütteln von Tryptophol mit Benzoylchlorid und 20%iger Natronlauge (EHRLICH, *B.* **45**, 887). — Gelbliche Prismen und Tafeln (aus Ligroin). F: 76°. Leicht löslich außer in Wasser, Petroläther und Ligroin.

7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. Oxy-Verbindungen C_9H_7ON.

1. ***2-Oxy-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin, Chinolon-(2), α-Chinolon*** C_9H_7ON, Formel I bezw. II, ***Carbostyril*** *(S. 77)*. *B.* Aus trans-2-Chlor-zimtsäure beim Erhitzen mit konz. Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver auf 160—170° (H. MEYER, BEER, *M.* **34**, 1176). Aus trans-2-Amino-zimtsäure beim Kochen mit Hydroxylamin in Methanol (POSNER, *A.* **389**, 44). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung des Bariumsalzes der cis-2-Amino-zimtsäure (STOERMER, HEYMANN, *B.* **45**, 3102; vgl. a. WOLLRING, *B.* **47**, 115). Beim Erhitzen von 2-Acetamino-zimtsäure (HELLER, *B.* **43**, 1919; BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 115). Aus 2-Chlor-chinolin beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* **50**, 339). — Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen: K., P. DE P. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $2C_9H_7ON + C_6H_3O_6N_3$. Schwefelgelbe Nadeln. F: 178° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347).

I. [Formel] ·OH II. [Formel] :O

2-Methoxy-chinolin, Carbostyril-methyläther $C_{10}H_9ON = NC_9H_6 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 78)*. Flüchtig mit Wasserdampf (H. MEYER, BEER, *M.* **34**, 1178; KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* **50**, 342) und mit Alkoholdampf (K., P. DE P.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad sowie beim Aufbewahren zum Teil in N-Methyl-α-chinolon (Syst. No. 3184) über (M., B.). Wird durch kalte verdünnte Salzsäure verseift (K., P. DE P.). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 6-Nitro-2-methoxy-chinolin (K., P. DE P.). — Pikrat $C_{10}H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 170—171° (K., P. DE P.).

2-Äthoxy-chinolin, Carbostyril-äthyläther $C_{11}H_{11}ON = NC_9H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 78)*. Kp_{12}: 130° (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* **50**, 344). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 6-Nitro-2-äthoxy-chinolin. — Pikrat $C_{11}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen. F: 147°.

Schwefelsäure-mono-[chinolyl-(2)-ester], Carbostyrilschwefelsäure $C_9H_7O_4NS = NC_9H_6 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Aus Carbostyril beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure und Pyridin in Chloroform (CZAPEK, *M.* **35**, 641). — $KC_9H_6O_4NS$. Gelbliche Krystalle.

3-Chlor-2-oxy-chinolin, 3-Chlor-carbostyril C_9H_6ONCl, s. nebenstehende Formel *(S. 79)*. Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd neben 2.3-Dioxy-chinolin eine oberhalb 300° schmelzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliche Substanz (FRIEDLAENDER, WEINBERG, *B.* **15**, 2681; MADELUNG, *B.* **45**, 3526).

5-Nitro-2-oxy-chinolin, 5-Nitro-carbostyril $C_9H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 81)*. *B.* Aus 2-Chlor-5-nitro-chinolin beim Kochen mit konz. Salzsäure (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 383).

6-Nitro-2-oxy-chinolin, 6-Nitro-carbostyril $C_9H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 81)*. *B.* Aus Carbostyril beim Nitrieren mit konz. Salpetersäure unter Kühlung (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* **50**, 339). Aus 6-Nitro-2-methoxy-chinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 120° (K., P. DE P., *B.* **50**, 343). Aus 2-Chlor-6-nitro-chinolin beim Kochen mit konz. Salzsäure (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 382). — Liefert beim Nitrieren 3(?).6-Dinitro-carbostyril, 6.8-Dinitro-carbostyril und 3.6.8-Trinitro-carbostyril (K., P. DE P.).

6-Nitro-2-methoxy-chinolin, 6-Nitro-carbostyril-methyläther $C_{10}H_8O_3N_2 = NC_9H_5(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 81)*. *B.* Aus Carbostyril-methyläther beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* **50**, 343). — Spieße (aus Benzol). F: 189—190°. Fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 120° 6-Nitro-carbostyril. Bei Einw. von Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 6.8-Dinitro-carbostyril-methyläther.

6-Nitro-2-äthoxy-chinolin, 6-Nitro-carbostyril-äthyläther $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = $NC_9H_5(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbostyril-äthyläther beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* **50**, 344). — Nadeln (aus Benzol). F: 156—158°.

8-Nitro-2-oxy-chinolin, 8-Nitro-carbostyril $C_9H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 81*). *B.* Aus 2-Chlor-8-nitro-chinolin beim Kochen mit konz. Salzsäure (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 384). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 168°. — Gibt ein gelbes Natriumsalz und ein orangefarbenes Kaliumsalz.

3(?).6-Dinitro-2-oxy-chinolin, 3(?).6-Dinitro-carbostyril $C_9H_5O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von Carbostyril oder 6-Nitro-carbostyril (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* **50**, 341). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Xylol). F: 253°. Ziemlich schwer löslich in Xylol und Alkohol.

6.8-Dinitro-2-oxy-chinolin, 6.8-Dinitro-carbostyril $C_9H_5O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von Carbostyril oder 6-Nitro-carbostyril (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* **50**, 341). Aus 6.8-Dinitro-2-methoxy-chinolin beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 125—130° (K., P. DE P., *B.* **50**, 344). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Xylol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure.

6.8-Dinitro-2-methoxy-chinolin, 6.8-Dinitro-carbostyril-methyläther $C_{10}H_7O_5N_3$ = $NC_9H_4(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-2-methoxy-chinolin beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* **50**, 343). — Nadeln (aus Benzol). F: 206°. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 125—130° 6.8-Dinitro-carbostyril.

3.6.8-Trinitro-2-oxy-chinolin, 3.6.8-Trinitro-carbostyril $C_9H_4O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Carbostyril oder 6-Nitro-carbostyril beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* **50**, 340). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182°; gelbe xylolhaltige Nadeln (aus Xylol), die sich bei 176° zersetzen. Schwer löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, leichter in Alkohol, Benzol und Xylol. Löslich in verd. Alkalien. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure. — Verbindung mit Acenaphthen $C_9H_4O_7N_4+C_{12}H_{10}$. Rote Nadeln (aus Wasser). Verpufft bei 188°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in Äther, Benzol und Toluol. — Verbindung mit α-Naphthol $C_9H_4O_7N_4+C_{10}H_8O$. Rote Spieße. F: 200° (unter Explosion). Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Toluol. — Verbindung mit β-Naphthol $C_9H_4O_7N_4+C_{10}H_8O$. Rote Krystalle. Verpufft bei 206°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Toluol.

2. ***3-Oxy-chinolin*** C_9H_7ON, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-chinolin beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 50° (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 753). — Krystalle (aus Toluol oder verd. Alkohol). F: 198°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Benzol, Toluol und Xylol. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung. — $2C_9H_7ON+H_2SO_4+2H_2O$. Gelbliche Krystalle. F: 190—192° (Zers.).

3. ***4-Oxy-chinolin*** bezw. ***4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin, Chinolon-(4), γ-Chinolon*** C_9H_7ON, Formel I bezw. II, ***Kynurin*** (*S. 83*). *B.* Aus dem Amid der 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 200° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 222). — Nadeln (aus Alkohol).

3-Brom-4-oxy-chinolin, 3-Brom-kynurin C_9H_6ONBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-4-oxy-chinolin-carbonsäure-(2) beim Erhitzen auf 200° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 226). Aus dem Amid der 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) bei Einw. von Kaliumhypobromit (v. N., S.). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F: 282°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser. — Die heiße wäßr. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid gelblichrot.

4. ***6-Oxy-chinolin*** C_9H_7ON, s. nebenstehende Formel (*S. 85*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, FOX, *Soc.* **101**, 79. — Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Ver-

bindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 732. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_7ON + C_6H_3O_6N_3$. Braungelbe Tafeln. F: 193—195° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **99**, 213).

6-Methoxy-chinolin $C_{10}H_9ON = NC_9H_6\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 85)*. Kp_{310}: 254°; Kp_{220}: 236° bis 237° (DOBBIE, FOX, *Soc.* **101**, 80). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. und in salzsaurer Lösung: D., F., *Soc.* **101**, 78. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasser in salzsaurer Lösung 5-Chlor-6-oxy-chinolin (CHRISTENSEN, *C.* **1915** II, 543).

Hydroxymethylat, 1-Methyl-6-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2N = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 87)*. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus 6-Methoxy-chinolin beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Benzol (KAUFMANN, PEYER, *B.* **45**, 1806).

5-Chlor-6-oxy-chinolin C_9H_6ONCl, s. nebenstehende Formel *(S. 88)*. *B.* Aus 6-Methoxy-chinolin bei Einw. von Chlorwasser in salzsaurer Lösung (CHRISTENSEN, *C.* **1915** II, 543).

5-Brom-6-oxy-chinolin C_9H_6ONBr, s. nebenstehende Formel *(S. 89)*. Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 732.

5. ***7-Oxy-chinolin*** C_9H_7ON, s. nebenstehende Formel *(S. 91)*. Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 732. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $2C_9H_7ON + C_6H_3O_6N_3$. Grünlichgelbe Prismen. F: 199—200° (Zers.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **99**, 213).

6. ***8-Oxy-chinolin*** C_9H_7ON, s. nebenstehende Formel *(S. 91)*. *B.* Beim Erhitzen von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* **19**, 2469; v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **49**, 15) oder von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) (L., FL., *M.* **9**, 300; SCHMITT, ENGELMANN, *B.* **20**, 1218, 2690). — Krystalle (aus Alkohol und Petroläther). F: 75,8° (FOX, *Soc.* **97**, 1124). Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Salzsäure und alkoh. Natronlauge: FOX, *Soc.* **97**, 1120. — Liefert beim Kochen mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung als Hauptprodukt 5.7-Dichlor-8-oxy-chinolin, daneben in geringerer Menge 5-Chlor-8-oxy-chinolin und 8.8'-Dioxy-dichinolyl-(5.5'); die letztgenannte Verbindung erhält man in größerer Menge beim Kochen mit Ferrichlorid in Wasser oder bei der Oxydation mit Ferrisulfat (BRATZ, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 190). Einw. von Quecksilberacetat: Chem. Fabr. von HEYDEN, D. R. P. 289246; *C.* **1916** I, 195; *Frdl.* **12**, 858. 8-Oxy-chinolin liefert beim Behandeln mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung Bis-[8-oxy-chinolyl-(5)]-methan (SCHÜLLER, *J. pr.* [2] **88**, 180). {Liefert bei der Einw. von 1 Mol Formaldehyd in verd. Natronlauge .... (MANASSE, *B.* **27**, 2412; **35**, 3846)}; beim Erhitzen mit Formaldehyd und Natronlauge im Überschuß entsteht eine Verbindung $(C_{12}H_9O_2N)_x$ [s. bei 8-Oxy-5(oder 7)-oxymethyl-chinolin, S. 244] (COHN, *J. pr.* [2] **83**, 499). Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid bildet sich 5-Benzolazo-8-oxy-chinolin (FOX, *Soc.* **97**, 1339). — Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455, 283825; *C.* **1915** I, 583, 1190; *Frdl.* **12**, 731, 732. — Natriumsalz. Hydrolyse: FOX, *Soc.* **97**, 1124. — AgC_9H_6ON. Hellgelb; wird am Licht grün (FOX, *Soc.* **97**, 1122). Unlöslich in Wasser. — $Mg(C_9H_6ON)_2$. Braungelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Ca(C_9H_6ON)_2 + aq$. Braungelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_9H_6ON)_2 + aq$. Braungelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Zn(C_9H_6ON)_2 + 1{,}5H_2O$. Hellgelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Cd(C_9H_6ON)_2$. Grünlich (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Pb(C_9H_6ON)_2 + 1{,}5H_2O$. Hellgelb (FOX). Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Basisches Wismutsalz. Gelbes Pulver (BAYER & Co., D. R. P. 283825; *C.* **1915** I, 1190; *Frdl.* **12**, 733). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $Mn(C_9H_6ON)_2 + H_2O$. Hellgelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Co(C_9H_6ON)_2 + 1{,}5H_2O$. Braungelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — Weitere Metallsalze: SCHOORL, *C.* **1919** II, 891. — Hydrochlorid. F: 228° (BRATZ, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 191). Hydrolyse: FOX, *Soc.* **97**, 1124. — $C_9H_7ON + KHSO_4$. Citronengelbes Pulver (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 283334; *C.* **1915** I, 927; *Frdl.* **12**, 730). — $2C_9H_7ON + NaH_2PO_4$. Citronengelbes Pulver (FR. & Co.). — $C_9H_7ON + AsCl_3$. Hellgelb. F: 168° (FRÄNKEL, LÖWY, *B.* **46**, 2548). Löslich in Alkohol mit gelber Farbe, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Wird durch Wasser zersetzt. — Verbindung mit Mononatriumtartrat und Weinsäure $2C_9H_7ON + NaC_4H_5O_6 + C_4H_6O_6$. Citronengelbes Pulver (FR. & Co.). — Verbindung mit Mononatriumcitrat $C_9H_7ON + NaC_6H_7O_7$. Citronengelbes Pulver (FR. & Co.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_7ON + C_6H_3O_6N_3$. Schwefelgelbe Nadeln. F: 123,5—124° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **99**, 213).

8-Methoxy-chinolin $C_{10}H_9ON = NC_9H_6\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 92)*. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KAUFMANN, ROTHLIN, *B.* **49**, 581; O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 376). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46—47° (K., R.), 49—50° (FI., CH.). Kp_{24}: 172° (FRÄNKEL, GRAUER, *B.* **46**, 2552); Kp_{14}: 164° (K., R.). — Wird beim Aufbewahren an der Luft gelb bis braun (FR., GR.). Liefert beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Petroläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 8-Methoxy-x-chloracetyl-chinolin (FR., GR.). — Greift die Atmungsorgane stark an (K., R.). — Pikrat. Gelb. Zersetzt sich bei 143° (FR., GR.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

8-Äthoxy-chinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_9H_6\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 93)*. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: FOX, *Soc.* **97**, 1120.

8-Salicoyloxy-chinolin $C_{16}H_{11}O_3N = NC_9H_6\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin und Salicylsäurechlorid in Toluol (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 281007; *C.* **1915** I, 29; *Frdl.* **12**, 729). — Gelbliches Pulver. F: 107°. Schwer löslich in Alkohol; unlöslich in verd. Salzsäure.

8-[Acetylsalicoyloxy]-chinolin $C_{18}H_{13}O_4N = NC_9H_6\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin und Acetylsalicylsäurechlorid auf dem Wasserbad (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 281007; *C.* **1915** I, 29; *Frdl.* **12**, 729). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101°. Löslich in starker Salzsäure.

Schwefelsäure-mono-[chinolyl-(8)-ester] $C_9H_7O_4NS = NC_9H_6\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure und Pyridin in Chloroform bei 25° (CZAPEK, *M.* **35**, 641). — $KC_9H_6O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol).

8-Methoxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-8-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2N = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 94)*. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus dem Natriumsalz des 8-Oxy-chinolins oder aus 8-Methoxy-chinolin bei Einw. von Dimethylsulfat (KAUFMANN, ROTHLIN, *B.* **49**, 581). — Das methylschwefelsaure Salz liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat in der Kälte und nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure 2-Methylformylamino-3-methoxy-benzoesäure und wenig 1-Methyl-7-methoxy-isatin. — Methylschwefelsaures Salz. Gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

5-Chlor-8-oxy-chinolin C_9H_6ONCl, s. nebenstehende Formel *(S. 95)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 8-Oxy-chinolin mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung (BRATZ, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 190). — Überführung in eine antiseptisch wirkende Cer-Verbindung: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 292819; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 821. — Hydrochlorid. F: 256—258° (BR., v. N.).

Cl
N
HO

5.7-Dichlor-8-oxy-chinolin $C_9H_5ONCl_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 95)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 8-Oxy-chinolin mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung (BRATZ, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 190). — F: 180—181°. Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Toluol. — Liefert bei der Einw. von Chlor und folgenden Behandlung mit Anilin 7-Anilino-chinolin-chinon-(5.8)-anil-(5). — Hydrochlorid. F: 215°.

Cl
Cl· N
HO

5-Brom-8-oxy-chinolin C_9H_6ONBr, Formel I *(S. 96)*. Überführung in eine antiseptisch wirkende, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 732.

I. Br N HO — II. Cl Br· N HO

5-Chlor-7-brom-8-oxy-chinolin $C_9H_5ONClBr$, Formel II. *B.* Aus 5-Chlor-8-oxy-chinolin beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 292819; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 820). — Nadeln (aus Essigester). F: 176—177°. — Überführung in antiseptisch wirkende Aluminium- und Silber-Verbindungen: Ges. f. chem. Ind.

5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin $C_9H_5ONBr_2$, Formel III *(S. 97)*. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natronlauge: FOX, *Soc.* **97**, 1121. — Überführung in eine antiseptisch wirkende, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 732.

III. Br Br· N HO — IV. Cl I· N HO

5-Chlor-7-jod-8-oxy-chinolin C_9H_5ONClI, Formel IV *(S. 98)*. Überführung in antiseptisch wirkende Silber-, Calcium-, Zink-, Quecksilber- und Wismut-Verbindungen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 292819; *C.* **1916** II, 115; *Frdl.* **13**, 820.

7. ***1-Oxy-isochinolin*** bezw. ***1-Oxo-1.2-dihydro-isochinolin, Isochinolon-(1)*** C_9H_7ON, Formel I bezw. II, ***Isocarbostyril*** *(S. 100)*. *B.* Aus 1-Amino-isochinolin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung (TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, Ж. **50**, 547; *C.* **1923** III, 1023). Beim Kochen von [2-Cyan-styryl]-carbamidsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 330) mit 20%iger Salzsäure (GABRIEL, *B.* **49**, 1611).

8. ***5 (oder 8)-Oxy-isochinolin*** C_9H_7ON, Formel III oder IV *(S. 102)*. *B.* Zur Bildung aus Isochinolin-sulfonsäure-(5 oder 8) durch Schmelzen mit Alkalihydroxyd vgl. WEISSGERBER, *B.* **47**, 3180.

9. ***3-Oxymethylen-indolenin*** C_9H_7ON, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Formyl-indol, S. 298.

2. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_9ON$.

1. ***3-Oxy-2-methyl-chinolin, 3-Oxy-chinaldin*** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 103)*. *B.* Aus 2-Amino-benzaldehyd beim Kochen mit Oxyaceton in wäßr. Natronlauge (BAUDISCH, *Bio. Z.* **89**, 279). — Läßt sich aus sodaalkalischer oder dicarbonat-alkalischer Lösung durch Äther ausschütteln. Fluoresciert in wäßrig-alkoholischer Lösung blau.

2. ***4-Oxy-2-methyl-chinolin, 4-Oxy-chinaldin*** bezw. ***4-Oxo-2-methyl-1.4-dihydro-chinolin, Chinaldon*** $C_{10}H_9ON$, Formel V bezw. VI *(S. 104)*. *B.* Aus 4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Syst. No. 3636) beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf 245° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 213). — Nadeln mit 3 H_2O (aus Wasser).

3. ***2-Oxymethyl-chinolin, [Chinolyl-(2)]-carbinol*** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.

Phenanthrenhydrochinon-mono-chinaldyläther(?) $C_{24}H_{17}O_2N$ = $C_6H_4\cdot C\cdot OH$ / $C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot CH_2\cdot C_9H_6N$ (?). *B.* Bei längerer Belichtung eines Gemisches von Phenanthrenchinon und Chinaldin im Rohr (BENRATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] **89**, 266). — Nadeln (aus Ligroin). F: 165° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Pyridin, schwerer in Alkohol und Ligroin, sehr schwer in Äther. — Zerfällt beim Erhitzen in Phenanthrenchinon und Chinaldin. Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid im Rohr auf 95° ein in Nadeln krystallisierendes Produkt. Bei kurzem Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad erhält man eine Verbindung $C_{65}H_{50}O_5N_3Cl_3$(?) (gelbe Krystalle; F: 174°; unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton unter Zersetzung); bei längerer Einw. von Benzoylchlorid entsteht Phenanthrenchinon. Mit Phenylhydrazin in kaltem Eisessig bildet sich Phenanthrenchinon-monophenylhydrazon. — $2C_{24}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 188—189° (Zers.).

4. ***2-Oxy-4-methyl-chinolin, 2-Oxy-lepidin*** $C_{10}H_9ON$, Formel VII.

3-Brom-2-oxy-4-methyl-chinolin, 3-Brom-2-oxy-lepidin $C_{10}H_8ONBr$, Formel VIII *(S. 108)*. *B.* Das von KNORR (*A.* **236**, 91) aus Bromacetessigsäureanilid erhaltene Präparat war in Wirklichkeit 2-Oxy-4-brommethyl-chinolin (s. u.), da in dem Ausgangsmaterial nicht α-Brom-acetessigsäure-anilid, sondern γ-Brom-acetessigsäure-anilid vorlag (CHICK, WILSMORE, *Soc.* **97**, 1981). Zur Bildung aus 2-Oxy-lepidin durch Einw. von Bromwasser vgl. CH., W., *Soc.* **97**, 1990. — Krystalle (aus Alkohol). F: 273—275° (korr.) (CH., W.).

2-Oxy-4-brommethyl-chinolin $C_{10}H_8ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus γ-Brom-acetessigsäure-anilid beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Kälte (KNORR, *A.* **236**, 91; CHICK, WILSMORE, *Soc.* **97**, 1981, 1989). — Krystalle (aus Alkohol). F: 260° (korr.; Zers.) (CH., W.).

5. ***6-Oxy-4-methyl-chinolin, 6-Oxy-lepidin*** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-4-methyl-chinolin, 6-Methoxy-lepidin $C_{11}H_{11}ON$ = $NC_9H_5(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 109)*. *B.* Aus p-Anisidin und einem mit Chlorwasser-

stoff gesättigtem Gemisch aus Aceton und Methylal beim Erwärmen in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, MISNER, *B.* **45**, 1802). Das phosphorsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Chinen (Syst. No. 3514) mit 25%iger Phosphorsäure unter Druck auf 180° (KAUFMANN, *B.* **46**, 1829). — Kp: 213° (P., M.). — Sulfat. Unlöslich in Alkohol (P., M.). — Phosphat. Krystalle (aus Wasser). F: 208—210° (K.). — Chloroplatinat. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 236—237° (Zers.) (P., M.). — Pikrat. Krystalle (aus Benzol). F: 223° (P., M.).

6-Methoxy-lepidin-hydroxyäthylat $C_{13}H_{17}O_2N = (HO)(C_2H_5)NC_9H_5(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 6-Methoxy-lepidin beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **46**, 52). — Jodid $C_{13}H_{16}ON\cdot I$. Gelbe oder braune Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 177—179°. Löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz.

6. ***8-Oxy-5-methyl-chinolin*** $C_{10}H_9ON$, Formel I (*S. 110*). Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 732.

I. [Strukturformel: CH_3 oben, HO unten, N]   II. [Strukturformel: CH_3 oben, I, HO unten, N]

7-Jod-8-oxy-5-methyl-chinolin $C_{10}H_8ONI$, Formel II. *B.* Aus 8-Oxy-5-methyl-chinolin beim Kochen mit 1 Mol Jod in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 732). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Äther und Petroläther. — Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: B. & Co.

7. ***2-Oxy-6-methyl-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-6-methyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{10}H_9ON$, Formel III bezw. IV, ***6-Methyl-carbostyril*** (*S. 110*). *B.* Aus 2-Chlor-6-methyl-chinolin beim Erhitzen mit Wasser auf 180° (SPÄTH, *M.* **40**, 123). Aus 2-Methoxy-6-methyl-chinolin beim Eindampfen mit konz. Salzsäure (SP., *M.* **40**, 123). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1.6-Dimethyl-chinolon-(2) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 220—240° (SP., *M.* **40**, 31). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 233° (SP., *M.* **40**, 123).

III. [Strukturformel: CH_3, N, OH]   IV. [Strukturformel: CH_3, NH, :O]

2-Methoxy-6-methyl-chinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_9H_5(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-6-methyl-chinolin beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (SPÄTH, *M.* **40**, 123). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 63°.

8. ***2-Oxy-8-methyl-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-8-methyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{10}H_9ON$, Formel V bezw. VI, ***8-Methyl-carbostyril*** (*S. 112*). *B.* Aus 2-Methoxy-8-methyl-chinolin beim Eindampfen mit Salzsäure (SPÄTH, *M.* **40**, 125). Neben 2-Methoxy-8-methyl-chinolin aus 2-Chlor-8-methyl-chinolin beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol auf 180° (SP., *M.* **40**, 125). Beim Erhitzen von 1.8-Dimethyl-chinolon-(2) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 235—240° (SP., *M.* **40**, 30). — Nadeln (aus Methanol). F: 219—220° (SP., *M.* **40**, 125).

V. [Strukturformel: N, OH, CH_3]   VI. [Strukturformel: NH, :O, CH_3]

2-Methoxy-8-methyl-chinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_9H_5(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-8-methyl-chinolin beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol auf 180° (SPÄTH, *M.* **40**, 125). — Öl. Kp_{18}: 142—143°.

3. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$.

1. ***3-Oxy-2-methyl-5-phenyl-pyrrol*** bezw. ***3-Oxo-2-methyl-5-phenyl-Δ^4-pyrrolin, 2-Methyl-5-phenyl-Δ^4-pyrrolon-(3)*** $C_{11}H_{11}ON$ =

$$C_6H_5\cdot\overset{HC\text{——}C\cdot OH}{\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}}\cdot CH_3 \text{ bezw. } C_6H_5\cdot\overset{HC\text{——}CO}{\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{|}{C}H}\cdot CH_3$$

B. Aus 2-Methyl-5-phenyl-4-cyan-Δ^4-pyrrolon-(3) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 52). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 215° (Zers.).

2. ***2-Oxy-4-äthyl-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-4-äthyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{11}H_{11}ON$, Formel VII bezw. VIII, ***4-Äthyl-carbostyril***. *B.* Neben viel 4-Oxy-2.3-dimethyl-chinolin beim Kochen von 2-Acetamino-propiophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 535). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Gibt keine Färbung mit Ferri-

VII. [Strukturformel: C_2H_5, N, OH]   VIII. [Strukturformel: C_2H_5, NH, :O]

chlorid-Lösung. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: 199—200° (Zers.; bei langsamem Erhitzen). Wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 149—150°.

3. ***8-[α-Oxy-äthyl]-chinolin, Methyl-[chinolyl-(8)]-carbinol*** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinolin-aldehyd-(8) bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 47). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Methyl-[chinolyl-(8)]-keton. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 197° (unter Verkohlung).

N
CH3·CH·OH

Benzoat $C_{18}H_{15}O_2N = NC_9H_6·CH(CH_3)·O·CO·C_6H_5$. *B.* Aus 8-[α-Oxy-äthyl]-chinolin beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und Natronlauge (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 48). — Krystalle (aus Äther oder Methanol). F: 100°.

4. ***4-Oxy-2.3-dimethyl-chinolin*** bezw. ***4-Oxo-2.3-dimethyl-1.4-dihydro-chinolin*** $C_{11}H_{11}ON$, Formel I bezw. II *(S. 115)*. *B.* Aus 2-Acetamino-propiophenon beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben wenig 2-Oxy-4-äthyl-chinolin (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 535). — Schmilzt bei ca. 330°. Schwer löslich in heißem Benzol. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

I. OH, N, ·CH3, ·CH3 II. O, N H, ·CH3, ·CH3

5. ***2-Oxy-4.6-dimethyl-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-4.6-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{11}H_{11}ON$, Formel III bezw. IV, ***4.6-Dimethyl-carbostyril*** *(S. 117)*. Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 4.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (EWINS, KING, *Soc.* **103**, 110).

III. CH3, CH3·, N, ·OH IV. CH3, CH3·, N H, :O

6. ***2-Oxy-4.7-dimethyl-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-4.7-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{11}H_{11}ON$, Formel V bezw. VI, ***4.7-Dimethyl-carbostyril*** *(S. 117)*. *B.* Aus Acetessigsäure-m-toluidid beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (EWINS, KING, *Soc.* **103**, 109). — Krystalle (aus Essigsäure). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 4.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

V. CH3, CH3·, N, ·OH VI. CH3, CH3·, N H, :O

7. ***2-Oxy-4.8-dimethyl-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-4.8-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{11}H_{11}ON$, Formel VII bezw. VIII, ***4.8-Dimethyl-carbostyril*** *(S. 117)*. Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 4.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (EWINS, KING, *Soc.* **103**, 108).

VII. CH3, N, ·OH, CH3 VIII. CH3, N H, :O, CH3

8. ***2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-6.8-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{11}H_{11}ON$, Formel IX bezw. X, ***6.8-Dimethyl-carbostyril***, „Cytisolin" *(S. 117)*. *B.* Aus 2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 240° oder beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge auf 180—190° (SPÄTH, *M.* **40**, 115). In geringer Menge neben 2-Methoxy-6.8-dimethyl-chinolin beim Erhitzen von 2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin mit Natriummethylat in Methanol auf 180° (SP.). Aus 2-Methoxy-6.8-dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (SP., *M.* **40**, 117). — Nadeln (aus Methanol). F: 201—202° (SP.). — Liefert bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom 6.8-Dimethyl-chinolin (EWINS, *Soc.* **103**, 102). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130° entsteht 2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin (SP.).

IX. CH3·, N, ·OH, CH3 X. CH3·, N H, :O, CH3

2-Methoxy-6.8-dimethyl-chinolin $C_{12}H_{13}ON = NC_9H_4(CH_3)_2·O·CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol auf 100° (SPÄTH, *M.* **40**, 116). Aus 2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin beim Behandeln mit Diazomethan in Äther + Methanol (SP., *M.* **40**, 119). — Öl. Kp_{11}: 145—147°. — $2C_{12}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2,5(?)H_2O$. Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen.

9. ***4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin*** bezw. ***4-Oxo-6.8-dimethyl-1.4-dihydro-chinolin*** $C_{11}H_{11}ON$, Formel XI bezw. XII. *B.* Aus 4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(2) beim Erhitzen auf 260—280° (SPÄTH, *M.* **40**, 111). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 221°. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 6.8-Dimethyl-chinolin.

XI. OH, CH3·, N, CH3 XII. O, CH3·, N H, CH3

4. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{13}ON$.

1. ***8-[α-Oxy-propyl]-chinolin, Äthyl-[chinolyl-(8)]-carbinol*** $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinolin-aldehyd-(8) durch Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 51). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Äthyl-[chinolyl-(8)]-keton. — $2C_{12}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 210° (unter Verkohlung).

Benzoat $C_{19}H_{17}O_2N = NC_9H_6\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 8-[α-Oxy-propyl]-chinolin und Benzoylchlorid in Natronlauge (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 51). — Prismen (aus Alkohol). F: 82°.

2. ***4-Oxy-3-methyl-2-äthyl-chinolin*** bezw. ***4-Oxo-3-methyl-2-äthyl-1.4-dihydro-chinolin*** $C_{12}H_{13}ON$, Formel I bezw. II *(S. 119)*. *B.* Aus 2-Propionylamino-propiophenon beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben 2-Oxy-3-methyl-4-äthyl-chinolin (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 536). — Krystalle (aus Alkohol). F: 297°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Benzol, Äther und Ligroin. — Wird durch Ferrichlorid rot gefärbt. — Hydrochlorid. Säulen. F: 180—185°. — $2C_{12}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln, die sich bei langsamem Erhitzen zwischen 210° und 215°, bei raschem Erhitzen bei 218° zersetzen. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 184°.

3. ***2-Oxy-3-methyl-4-äthyl-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-3-methyl-4-äthyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{12}H_{13}ON$, Formel III bezw. IV, ***3-Methyl-4-äthyl-carbostyril.*** *B.* In geringer Menge neben 4-Oxy-3-methyl-2-äthyl-chinolin aus 2-Propionylamino-propiophenon beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 536). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Ligroin. — Hydrochlorid. Zersetzlich. Schmilzt zwischen 120° und 130°. Wird durch Wasser hydrolysiert. — Pikrat. F: 183°.

4. ***4-Oxy-2.6.8-trimethyl-chinolin*** bezw. ***4-Oxo-2.6.8-trimethyl-1.4-dihydro-chinolin*** $C_{12}H_{13}ON$, Formel V bezw. VI *(S. 120)*. *B.* Beim Behandeln von asymm. m-Xylidin mit Acetessigester und Kochen des Reaktionsgemisches mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SPÄTH, *M.* **40**, 107).

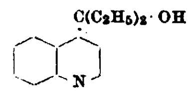
4-Methoxy-2.6.8-trimethyl-chinolin $C_{13}H_{15}ON = NC_9H_3(CH_3)_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-chinolin beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und Natronlauge in Methanol (SPÄTH, *M.* **40**, 107). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 111—112°. Kp_{11}: 182° bis 185°. — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf 135—140° 4-Methoxy-6.8-dimethyl-2-styryl-chinolin.

5. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{15}ON$.

1. ***4-Oxy-3-methyl-2-propyl-chinolin*** bezw. ***4-Oxo-3-methyl-2-propyl-1.4-dihydro-chinolin*** $C_{13}H_{15}ON$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Aus 2-Butyrylamino-propiophenon beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben 2-Oxy-3.4-diäthyl-chinolin (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 538). — Nadeln. F: 275°. Schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin. — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Vakuum neben anderen Produkten 3-Methyl-2-propyl-chinolin und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 65—70° (W., *Ar.* **251**, 544). — $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. F: 201—202°. — Pikrat. F: 179°.

2. ***2-Oxy-3.4-diäthyl-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-3.4-diäthyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{13}H_{15}ON$, Formel IX bezw. X, ***3.4-Diäthyl-carbostyril.*** *B.* Neben 4-Oxy-3-methyl-2-propyl-chinolin aus 2-Butyrylamino-propiophenon beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 538). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in Benzol und Äther, sehr schwer in Wasser und Ligroin. — $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rote Nadeln. F: 194—195°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 156—157°.

6. **4-[α-Oxy-α-äthyl-propyl]-chinolin, Diäthyl-[chinolyl-(4)]-carbinol** $C_{14}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cinchoninsäureäthylester beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid, neben Äthyl-[chinolyl-(4)]-keton (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1031). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135°. Kp_{13}: 192—198° (korr.).



8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_9ON$.

1. *2-[2(?)-Oxy-phenyl]-pyridin, 2(?)-[α-Pyridyl]-phenol* $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenol auf Natrium-pyridin-isodiazotat-(2) in der Wärme (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **50**, 507; *C.* **1923** III, 1021). — Grünlichgelb. F: 56°. Leicht löslich in Benzol, in verd. Säuren und Alkalien. — Gibt mit Eisenchlorid eine lila Färbung. — Hydrochlorid. F: 167—170°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{11}H_9ON+2HCl+PtCl_4$. F: 227—228° (Zers.). — Pikrat $C_{11}H_9ON+C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 174°.

2. *2-[4(?)-Oxy-phenyl]-pyridin, 4(?)-[α-Pyridyl]-phenol* $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenol auf Natrium-pyridin-isodiazotat-(2) in der Wärme (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **50**, 507; *C.* **1923** III, 1021). — Krystalle mit $^1/_2C_6H_6$ (aus Benzol). F: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äthylacetat, schwer in kaltem Benzol und Wasser; leicht löslich in verd. Säuren und Laugen. — Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. — Hydrochlorid. F: 215—218°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{11}H_9ON+2HCl+PtCl_4$. F: 210—211,5° (Zers.). — Pikrat. F: 202—203° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

2. **6-Oxy-9-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin** $C_{14}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel: *B.* Aus 2-[3-Oxy-phenylimino]-1-acetyl-cyclohexan durch Einw. von konz. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **377**, 89). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 240° dunkel; schmilzt nicht unterhalb 360°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und kaltem Äther. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün. — Sulfat. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: ca. 225°. Schwer löslich in heißem Wasser.

3. **6-Oxy-3.9-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin** $C_{15}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-[3-Oxy-phenylimino]-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan durch Einw. von warmer konzentrierter Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **377**, 99). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 272—273°. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 3.9-Dimethyl-acridin. — Sulfat. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 207—208°.

9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_9ON$.

1. *2-Oxy-6.7-benzo-indol* („α-Naphthoxindol") $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-6.7-benzo-indolin, S. 310.

2. *3-Oxy-4.5-benzo-indol* bezw. *3-Oxo-4.5-benzo-indolin* $C_{12}H_9ON$, Formel I bezw. II, *4.5-Benzo-indoxyl* („β-Naphthindoxyl"). *B.* Aus N-β-Naphthyl-glycinäthylester durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100—110° (Höchster Farbw., D. R. P. 216639; *C.* **1910** I, 130; *Frdl.* **10**, 348). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 80—85°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton. — Die Lösung in verd. Natronlauge gibt beim Durchblasen von Luft β-Naphthindigo (Syst. No. 3606). Gibt mit Acenaphthenchinon in alkal. Lösung einen graubraunen Küpenfarbstoff (H. F., D. R. P. 235811; *C.* **1911** II, 245; *Frdl.* **10**, 545).

3. ***1-Oxy-carbazol*** $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 1-Oxy-carbazol-disulfonsäure-(3.6) mit 5%iger Schwefelsäure unter Druck auf 180° (BAYER & Co., D. R. P. 258298; *C.* **1913** I, 1481; *Frdl.* **11**, 170). — Blättchen. F: 163°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in Wasser. Ist im Vakuum destillierbar.

2. **4-Oxy-2.6-diphenyl-piperidin** $C_{17}H_{19}ON$ = $H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2$ / $C_6H_5\cdot HC$—NH—$CH\cdot C_6H_5$.

1-Methyl-4-oxy-2.6-diphenyl-piperidin $C_{18}H_{21}ON$ = $H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4) mit Natriumamalgam (J. D. RIEDEL, D. R. P. 269429; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 1025). — Nadeln (aus Ligroin). F: 167°.

1-Methyl-4-acetoxy-2.6-diphenyl-piperidin $C_{20}H_{23}O_2N$ = $H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2$ / $C_6H_5\cdot HC$—$N(CH_3)$—$CH\cdot C_6H_5$. Prismen. F: 105—106° (J. D. R., D. R. P. 269429; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 1025).

1-Methyl-4-benzoyloxy-2.6-diphenyl-piperidin $C_{25}H_{25}O_2N$ = $H_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$ / $C_6H_5\cdot HC$—$N(CH_3)$—$CH\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 174—175° (J. D. R., D. R. P. 269429; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 1025).

3. **6-Oxy-4.9-dimethyl-1.4-isopropyliden-1.2.3.4-tetrahydro-acridin** $C_{18}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Acetyl-[d-campher]-[3-oxy-anil]-(2) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **377**, 100). — Gelbliche Nadeln aus verd. Alkohol. Schmilzt nicht unterhalb 360°. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün.

10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_9ON$.

1. ***9-Oxy-acridin, Acridol*** $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Acridon, S. 312.

9-Oxy-acridin-N-oxyd, Acridol-N-oxyd $C_{13}H_9O_2N$ = $C_6H_4<^{C(OH)}_{N(:O)}>C_6H_4$. Diese Konstitution wird von TANASESCU, RAMONTIANU (*Bl.* [5] **1** [1934], 548) und LEHMSTEDT (*B.* **68** [1935], 1455) der als N-Oxy-acridon (S. 312) abgehandelten Verbindung zugeschrieben.

2. ***9-Oxy-phenanthridin*** bezw. ***9-Oxo-9.10-dihydro-phenanthridin, Phenanthridon*** $C_{13}H_9ON$, Formel I bezw. II *(S. 134)*. *B.* In reichlicher Menge beim Erhitzen von Benzanilid auf Rotglut (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 701).

2. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{11}ON$.

1. ***3-Oxy-2-phenyl-indol*** bezw. ***3-Oxo-2-phenyl-indolin*** $C_{14}H_{11}ON$, Formel III bezw. IV, ***2-Phenyl-indoxyl***. *B.* Durch Reduktion von 3-Oxo-2-phenyl-indolenin (Syst. No. 3188) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2161). — Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). Färbt sich bei 140—145° unter teilweisem Schmelzen rot. Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin, sehr schwer in Petroläther. Die Lösung in Äther fluoresciert blauviolett (K., B., *B.* **45**, 2152). — Oxydiert sich leicht. Beim Kochen mit Benzol entsteht 2-[2-Phenyl-indolyl-(3)]-[3-oxo-2-phenyl-indolinyl-(2)]-äther(?) (Syst. No. 3239); dieselbe Verbindung erhält man bei der Reaktion von 2-Phenyl-indoxyl mit 3-Oxo-2-phenyl-indolenin in Lösung.

1-Nitroso-3-oxy-2-phenyl-indol $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\substack{C(OH)\\N(NO)}>C \cdot C_6H_5$. Diese Konstitution kommt vielleicht der als 2-Phenyl-isatogen-oxim-(1) (S. 316) beschriebenen Verbindung zu (PFEIFFER, *A.* **411**, 83).

6-Nitro-3-oxy-2-phenyl-indol bezw. **6-Nitro-3-oxo-2-phenyl-indolin** $C_{14}H_{10}O_3N_2$, Formel I bezw. II, **6-Nitro-2-phenyl-indoxyl.** *B.* Bei der Einw. von Schwefeldioxyd

I. $O_2N \cdot C_6H_3<\substack{C \cdot OH\\NH}>\!\!\!\!\!\!\!\!\!\; C \cdot C_6H_5$ II. $O_2N \cdot C_6H_3<\substack{CO\\NH}>CH \cdot C_6H_5$

auf 6-Nitro-2-phenyl-isatogen (S. 316) in heißem Eisessig (PFEIFFER, *B.* **45**, 1824). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 257—258°. Leicht löslich in verdünntem wäßrigem Ammoniak und verdünntem wäßrigem Alkali.

2. ***2-[4-Oxy-phenyl]-indol*** $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4<\substack{CH\\NH}>C \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2-[4-Methoxy-phenyl]-indol $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4<\substack{CH\\NH}>C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) 4-Methoxy-acetophenon-phenylhydrazon mit Zinkchlorid auf 190° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; *C.* **1911** II, 404; *Frdl.* **10**, 1287). — F: 226°. — Gibt mit Quecksilberacetat in alkoh. Lösung 3-Hydroxymercuri-2-[4-methoxy-phenyl]-indol (Syst. No. 3457).

3. **3-Oxy-2-benzyl-indol** bezw. **3-Oxo-2-benzyl-indolin** $C_{15}H_{13}ON$, Formel III bezw. IV, **2-Benzyl-indoxyl.** *B.* In geringer Menge beim Erhitzen

III. $C_6H_4<\substack{C \cdot OH\\NH}>C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ IV. $C_6H_4<\substack{CO\\NH}>CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

von α-Anilino-β-phenyl-propionsäure mit Phenylisocyanat oder Phenylsenföl auf 130—150° (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **36**, 1740, 1741). — Krystalle (aus Eisessig). F: 271—272°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol.

3-Oxy-2-[4-nitro-benzyl]-indol bezw. **3-Oxo-2-[4-nitro-benzyl]-indolin** $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4<\substack{C(OH)\\NH}>C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4<\substack{CO\\NH}>CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, **2-[4-Nitro-benzyl]-indoxyl.** *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Anilinomalonsäure-diäthylesters mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol auf 100° (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **35**, 1006). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 180—182°. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. **2-Methyl-3-[α-oxy-benzyl]-indol, Phenyl-[2-methyl-indolyl-(3)]-carbinol** $C_{16}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. $C_6H_4<\substack{C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5\\NH}>C \cdot CH_3$

2-Methyl-3-[α-äthoxy-benzyl]-indol $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4<\substack{C(CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5)\\NH}>C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2141). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

2-Methyl-3-[2-chlor-α-äthoxy-benzyl]-indol $C_{18}H_{18}ONCl = C_6H_4<\substack{C(CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4Cl)\\NH}>C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und 2-Chlor benzaldehyd in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2143). — Tafeln (aus Alkohol). F: 122°.

2-Methyl-3-[4-chlor-α-äthoxy-benzyl]-indol $C_{18}H_{18}ONCl = C_6H_4<\substack{C(CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4Cl)\\NH}>C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und 4-Chlor-benzaldehyd in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2143). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°.

2-Methyl-3-[2-nitro-α-oxy-benzyl]-indol $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4<\substack{C(CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)\\NH}>C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und 2-Nitro-benzaldehyd in Methanol oder Alkohol in Gegenwart von Natronlauge oder Piperidin (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2143). — Orangerote Blättchen. F: 138°.

2-Methyl-3-[3-nitro-α-methoxy-benzyl]-indol $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4<\substack{C(CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\\NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und 3-Nitro-benzaldehyd in methylalkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2143). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 155°.

2-Methyl-3-[3-nitro-α-äthoxy-benzyl]-indol $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4<\substack{C(CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\\NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und 3-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2143). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 130°.

5. **2-Methyl-3-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-indol, p-Tolyl-[2-methyl-indolyl-(3)]-carbinol** $C_{17}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Indol-Ring mit $C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ und $C\cdot CH_3$, NH]

2-Methyl-3-[α-methoxy-4-methyl-benzyl]-indol $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4<\substack{C(CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und p-Toluylaldehyd in methylalkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2142). — Prismen (aus Alkohol). F: 153°.

2-Methyl-3-[α-äthoxy-4-methyl-benzyl]-indol $C_{19}H_{21}ON = C_6H_4<\substack{C(CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und p-Toluylaldehyd in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2142). — Prismen (aus Alkohol). F: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{11}ON$.

1. ***4-Oxy-2-phenyl-chinolin*** bezw. ***4-Oxo-2-phenyl-1.4-dihydro-chinolin*** $C_{15}H_{11}ON$, Formel I bezw. II (*S. 137*). *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-4-oxy-2-phenyl-chinoliniumchlorid (s. u.) auf 250—260° (KAUFMANN, PLÁ Y JANINI, *B.* **44**, 2677). — Nadeln (aus Essigester). F: 256°.

[Formeln: I. Chinolin mit OH in 4 und C_6H_5 in 2; II. 1.4-Dihydro-chinolin mit O in 4, NH, C_6H_5 in 2]

1-Methyl-4-oxy-2-phenyl-chinoliniumhydroxyd bezw. 1-Methyl-4-oxo-2-phenyl-3.4-dihydro-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4<\substack{C(OH)=CH\\N(CH_3)(OH):C\cdot C_6H_5}$ bezw. $C_6H_4<\substack{CO-CH_2\\N(CH_3)(OH):C\cdot C_6H_5}$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 2-Methylamino-dibenzoylmethan bezw. 1-Methyl-2-oxy-4-oxo-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 435) durch Behandeln mit verd. Salzsäure; analog entsteht das Jodid (KAUFMANN, PLÁ Y JANINI, *B.* **44**, 2676). — Beim Erhitzen des Chlorids auf 250—260° entsteht 4-Oxy-2-phenyl-chinolin. Erhitzt man das Chlorid mit Wasser, Ammoniak oder Soda-Lösung, so erhält man 2-Methylamino-dibenzoylmethan. — Chlorid $C_{16}H_{14}ON\cdot Cl$. Nadeln. F: 237° (Zers.). — Jodid. Hellgelb. F: 220°. — Pikrat $C_{16}H_{14}ON\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 180°.

2. ***6-Oxy-2-phenyl-chinolin*** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Chinolin mit HO in 6 und C_6H_5 in 2]

6-Äthoxy-2-phenyl-chinolin $C_{17}H_{15}ON = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Äthoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) auf 250° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 312098; *C.* **1919** II, 852; *Frdl.* **13**, 832). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 6-Oxy-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5).

3. *8-Oxy-2-phenyl-chinolin* $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 137)*. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung 6-Oxy-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 312098; *C.* **1919** II, 852; *Frdl.* **13**, 832).

8-Methoxy-2-phenyl-chinolin $C_{16}H_{13}ON = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 137)*. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung 6-Oxy-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5) und geringere Mengen 6-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.5) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 312098; *C.* **1919** II, 852; *Frdl.* **13**, 832).

4. *2-Oxy-3-phenyl-chinolin* bezw. *2-Oxo-3-phenyl-1.2-dihydro-chinolin* $C_{15}H_{11}ON$, Formel I bezw. II, *3-Phenyl-carbostyril* *(S. 138)*. *B.* Aus 2-Amino-α-phenyl-trans-zimtsäure durch Bestrahlung einer Lösung in Benzol mit der Uviol-Lampe (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 23). Durch Einw. der Kohlensäure der Luft auf eine Lösung des Bariumsalzes der 2-Amino-α-phenyl-cis-zimtsäure (ST., PR., *A.* **409**, 27). — Nadeln (aus Chloroform). F: 227°.

5. *4-Oxy-3-phenyl-chinolin* bezw. *4-Oxo-3-phenyl-1.4-dihydro-chinolin* $C_{15}H_{11}ON$, Formel III bezw. IV *(S. 139)*. *B.* Aus β-Anilino-α-phenyl-acrylsäuremethylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 276) durch Erhitzen auf 265° (WISLICENUS, *A.* **413**, 249).

6. *2-Oxy-4-phenyl-chinolin* bezw. *2-Oxo-4-phenyl-1.2-dihydro-chinolin* $C_{15}H_{11}ON$, Formel V bezw. VI, *4-Phenyl-carbostyril* *(S. 139)*. F: 256° (BESTHORN, *B.* **46**, 2768).

2. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{13}ON$.

1. *3-Oxy-2.4-diphenyl-pyrrol* $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{———} & C\cdot OH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

3-Oxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{17}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{———} & C\cdot OH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von 4.5-Dichlor-3-oxy-2.4-diphenyl-tetrahydrofuran mit Anilin (WIDMAN, *A.* **400**, 121). Durch kurzes Kochen von höherschmelzendem 5-Chlor-3.4-oxido-2.4-diphenyl-tetrahydrofuran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 623) mit Anilin (W., *A.* **400**, 119). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 150—152°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren stark blaugrün; die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Salzsäure oder Alkali. Unlöslich in rauchender Salzsäure und wäßr. Kalilauge, leicht löslich in alkoh. Kalilauge. — Die Lösung in reinem Aceton reduziert Kaliumpermanganat. Wird durch Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung zu Oxalsäure und Benzoesäure oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 170—190° 3-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol. Die Chloroform-Lösung entfärbt Brom nicht. Gibt mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 4-Acetoxy-2-acetyl-1.3.5-triphenyl-pyrrol. Bei der Einw. von Acetylchlorid in Aceton + Natronlauge entsteht 3-Acetoxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol.

3-Acetoxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol $C_{24}H_{19}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{———} & C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die Lösung von 3-Oxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol in Aceton + Natronlauge unter Kühlung (WIDMAN, *A.* **400**, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132° bis 133°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in kalter alkoholischer Kalilauge. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Oxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol.

1-p-Tolyl-3-oxy-2.4-diphenyl-pyrrol $C_{23}H_{19}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{———} & C\cdot OH \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 4.5-Dichlor-3-oxy-2.4-diphenyl-tetrahydrofuran mit überschüssigem p-Toluidin (WIDMAN, *A.* **400**, 121). — Citronengelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 152°. Die Lösungen fluorescieren stark grün.

2. ***5-Oxy-2.4-diphenyl-pyrrol*** $C_{16}H_{13}ON$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{—} & CH \\ HO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

5-Acetoxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol $C_{24}H_{19}O_2N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{—} & CH \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.2.4-Triphenyl-Δ^2-pyrrolon-(5) durch Behandeln mit Acetylchlorid in Aceton + Natronlauge (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 141). — Tafeln (aus Eisessig). F: 172—173°. Sehr leicht löslich in siedendem Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol.

3. ***3-Oxy-2.5-diphenyl-pyrrol*** bezw. ***4-Oxo-2.5-diphenyl-Δ^2-pyrrolin, 2.5-Diphenyl-Δ^2-pyrrolon-(4)*** $C_{16}H_{13}ON$ = $\begin{matrix} HC & \text{—} & C\cdot OH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC & \text{—} & CH \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolon-(4) (Syst. No. 3344) mit starker Salzsäure im Rohr auf 200° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform.

4. ***8-[α-Oxy-benzyl]-chinolin, Phenyl-[chinolyl-(8)]-carbinol*** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinolin-aldehyd-(8) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 39). — Tafeln (aus Ligroin + Benzol). F: 104°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert mit Chromsäureanhydrid in Eisessig Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton. — $2C_{16}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 198° (Zers.).

[Formel: Chinolinring mit N; in 8-Stellung $C_6H_5\cdot CH\cdot OH$]

Benzoat $C_{23}H_{17}O_2N = NC_9H_6\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 8-[α-Oxy-benzyl]-chinolin und Benzoylchlorid in Natronlauge (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 41). — Blättchen (aus Methanol). F: 146°.

5. ***2-Oxy-3-m-tolyl-chinolin*** bezw. ***2-Oxo-3-m-tolyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{16}H_{13}ON$, Formel I bezw. II, ***3-m-Tolyl-carbostyril.*** *B.* Aus 2-Amino-α-m-tolyl-zimtsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 198). — Krystalle (aus Eisessig). F: 213—214°.

[Formeln: I. Chinolinring mit $\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ und $\cdot OH$, N; II. Dihydrochinolinring mit $\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ und $:O$, N H]

6. ***4-Oxy-3-methyl-2-phenyl-chinolin*** bezw. ***4-Oxo-3-methyl-2-phenyl-1.4-dihydro-chinolin*** $C_{16}H_{13}ON$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 2-Benzamino-propiophenon durch längeres Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 539). — Würfel (aus Alkohol). F: 276°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

[Formeln: III. Chinolinring mit OH, $\cdot CH_3$, $\cdot C_6H_5$, N; IV. Dihydrochinolinring mit O, $\cdot CH_3$, $\cdot C_6H_5$, N H]

3. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{15}ON$.

1. ***2-[α-Oxy-benzhydryl]-pyrrol, Diphenyl-α-pyrryl-carbinol*** $C_{17}H_{15}ON$ = $\begin{matrix} HC & \text{—} & CH \\ \overset{\|}{HC}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot C(OH)(C_6H_5)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Benzophenon und Pyrrol in Alkohol in Gegenwart von Salzsäure (TSCHELINZEW, TRONOW, TERENTJEW, Ж. **47**, 1216; *C.* **1916** I, 1247). Bei der Einw. von Benzophenon auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther (TSCH., TR., TE.). — Dunkelrotes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin. — Färbt sich bei der Einw. von Alkalien gelb. Gibt bei der Einw. von Säuren einen roten Farbstoff.

2. ***4-Oxy-5.8-dimethyl-3-phenyl-chinolin*** bezw. ***4-Oxo-5.8-dimethyl-3-phenyl-1.4-dihydro-chinolin*** $C_{17}H_{15}ON$, Formel V bezw. VI *(S. 146)*. *B.* {Durch Erhitzen des aus .... (BÖRNER, Dissert. [Würzburg 1899], S. 40; *C.* **1900** I, 122}; WISLICENUS, *A.* **413**, 249, 250).

[Formeln: V. Chinolinring mit CH_3, OH, $\cdot C_6H_5$, N, CH_3; VI. Dihydrochinolinring mit CH_3, O, $\cdot C_6H_5$, N H, CH_3]

12. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$.

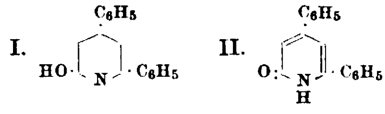
1. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{11}ON$.

1. ***3'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-carbazol]*** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Benzo-1'.2':1.2-carbazol]-sulfonsäure-(3') durch Verschmelzen mit Alkali bei 180—230° (KALLE & Co., D. R. P. 241997; *C.* **1912** I, 304; *Frdl.* **10**, 529). — Gibt bei der Kondensation mit Isatin-α-anil und 5.7-Dibrom-isatin-anil-(2) Küpenfarbstoffe.

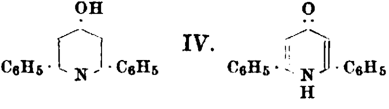
2. ***6'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazol]*** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von (nicht näher beschriebener) [Benzo-1'.2':3.4-carbazol]-sulfonsäure-(6'), die durch Kondensation von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit Phenylhydrazin entsteht, mit Alkali (KALLE & Co., D. R. P. 269123; *C.* **1914** I, 510; *Frdl.* **11**, 308). — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: K. & Co., D. R. P. 269123, 277197; *C.* **1914** I, 510; **1914** II, 598; *Frdl.* **11**, 308; **12**, 272.

2. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{13}ON$.

1. ***6-Oxy-2.4-diphenyl-pyridin*** bezw. ***6-Oxo-2.4-diphenyl-1.6-dihydro-pyridin, 2.4-Diphenyl-pyridon-(6)*** $C_{17}H_{13}ON$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von 6-Äthoxy-2.4-diphenyl-3-cyan-pyridin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 46). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Aceton). F: 208°. Löslich in siedender verdünnter Natronlauge.



2. ***4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin*** bezw. ***4-Oxo-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin, 2.6-Diphenyl-pyridon-(4)*** $C_{17}H_{13}ON$, Formel III bezw. IV *(S. 149)*. *B.* Aus 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf 245° (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* **44**, 2829, 3654; Ж. **43**, 1197). Beim Erhitzen von 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin (Syst. No. 3240) (P.-K., SCH., *B.* **44**, 2829; Ж. **43**, 1197) oder von 1-Methyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (Syst. No. 3237) (P.-K., SCH., *B.* **44**, 3651; Ж. **44**, 301) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180°.



3. ***2-Phenyl-6-[4-oxy-phenyl]-pyridin*** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

2-Phenyl-6-[4-methoxy-phenyl]-pyridin $C_{18}H_{15}ON = NC_5H_3(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation von 4-Methoxy-ω-cinnamal-acetophenon-oxim (SCHOLTZ, MEYER, *B.* **43**, 1865). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 119°.

3. 4-Oxy-6.8-dimethyl-2-styryl-chinolin $C_{19}H_{17}ON$,

s. nebenstehende Formel.

4-Methoxy-6.8-dimethyl-2-styryl-chinolin $C_{20}H_{19}ON = NC_9H_3(CH_3)_2(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-2.6.8-trimethyl-chinolin und Benzaldehyd durch Erhitzen mit etwas Zinkchlorid auf 135—140° (SPÄTH, *M.* **40**, 109). — Trichroitische (gelblich-grün-rot) Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138°. — Das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung in Eisessig und Schwefelsäure erhaltene Produkt liefert beim Eindampfen mit Salzsäure 4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(2).

13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{11}ON$.

1. ***9-Oxy-1.2-benzo-phenanthridin*** bezw. ***9-Oxo-9.10-dihydro-1.2-benzo-phenanthridin, 1.2-Benzo-phenanthridon*** $C_{17}H_{11}OH$, Formel I bezw. II (S. 234), s. *Hptw. Bd. XXI, S. 358.*

2. ***9-Oxy-7.8-benzo-phenanthridin*** bezw. ***9-Oxo-9.10-dihydro-7.8-benzo-phenanthridin, 7.8-Benzo-phenanthridon*** $C_{17}H_{11}ON$, Formel III bezw. IV, s. *Hptw. Bd. XXI, S. 358.*

I. HO· N II. O: NH III. HO· N IV. O: NH

2. 9-Oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{15}ON = C_6H_4<^{C(C_6H_5)(OH)}_{NH}>C_6H_4$.

10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}ON = C_6H_4<^{C(C_6H_5)(OH)}_{N(CH_3)}>C_6H_4$. Vgl. 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, S. 182.

10-Methyl-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{22}H_{21}ON = C_6H_4<^{C(C_6H_5)(O\cdot C_2H_5)}_{N(CH_3)}>C_6H_4$ *(S. 153)*. *B.* Beim Kochen von 10-Methyl-9-amino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin mit absol. Alkohol (DECKER, BECKER, *B.* **46**, 973). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 112—113°.

10-Äthyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_4<^{C(C_6H_5)(OH)}_{N(C_2H_5)}>C_6H_4$. Vgl. 10-Äthyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, S. 182.

9-Oxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{19}ON = C_6H_4<^{C(C_6H_5)(OH)}_{N(C_6H_5)}>C_6H_4$. Vgl. 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyd, S. 182.

10-Methyl-3.6-dibrom-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{15}ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, S. 183.

Br· C(C₆H₅)(OH) N(CH₃) ·Br

10-Methyl-3.6-dibrom-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{22}H_{19}ONBr_2 = C_6H_3Br<^{C(C_6H_5)(O\cdot C_2H_5)}_{N(CH_3)}>C_6H_3Br$. *B.* Aus 10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-acridinium-bromid durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge (KAUFMANN, WIDMER, *B.* **44**, 2064). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 170° violett; F: 192—195° (Zers.).

10-Methyl-9-rhodan-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{16}N_2S = C_6H_4<^{C(C_6H_5)(S\cdot CN)}_{N(CH_3)}>C_6H_4$. Vgl. 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumrhodanid, S. 182.

3. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{17}ON$.

1. ***5-Phenyl-7-[4-oxy-phenyl]-4-aza-hydrinden, 6-Phenyl-4-[4-oxy-phenyl]-2.3-trimethylen-pyridin*** $C_{20}H_{17}ON$, Formel V.

5-Phenyl-7-[4-methoxy-phenyl]-4-aza-hydrinden, 6-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-2.3-trimethylen-pyridin $C_{21}H_{19}ON$, Formel VI. *B.* Aus 1-[α-(4-Methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-cyclopentanon-(2) durch Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (STOBBE, STRIEGLER, *J. pr.* [2] **86**, 249). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 144—145°. — $C_{21}H_{19}ON + HCl$. Blaßgelb. F: 218°. — **Pikrat** $C_{21}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 185—186°.

V. C₆H₄·OH; C₆H₅· N CH₂ CH₂ CH₂ VI. C₆H₄·O·CH₃; C₆H₅· N CH₂ CH₂ CH₂

2. ***6-Oxy-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{20}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzhydrol und p-Toluidin beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° (POPE, HOWARD, *Soc.* **97**, 83). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol).

HO· CH(C₆H₅) NH ·CH₃

6-Benzoyloxy-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{27}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<^{CH(C_6H_5)}_{NH}>C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (POPE, HOWARD, *Soc.* **97**, 83). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 135°.

4. 7-Methyl-2-phenyl-4-[4-oxy-phenyl]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin $C_{22}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\cdot OH$; H_2C, CH_2, $CH_3\cdot HC$, CH_2, N, C_6H_5

7-Methyl-2-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin $C_{23}H_{23}ON = NC_9H_8(CH_3)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus den beiden Formen des 1-Methyl-4-[α-(4-methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-cyclohexanons-(3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 668) durch Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (STOBBE, CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] **86**, 271). — Gelbes amorphes Pulver. $[\alpha]_D$: + 46,35° (Chloroform). — $2C_{23}H_{23}ON + H_2Cr_2O_7$. Dunkelgelb. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $2C_{23}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Pikrat $C_{23}H_{23}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 170°. $[\alpha]_D$: +45,55° (Chloroform).

14. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$.

1. 10-Oxy-9.6′-imino-[benzo-1′.2′:1.2-anthracen] $C_{18}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Oxo-9.6′-imino-9.10-dihydro-[benzo-1′.2′:1.2-anthracen], S. 324.

HN; OH

2. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{13}ON$.

C_6H_5; N; OH

1. ***2-Oxy-9-phenyl-acridin*** $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

2-Oxy-9-phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-2-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{17}O_2N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot OH$ *(S. 155).* Zur Konstitution der Base und ihrer Salze vgl. KEHRMANN, *A.* **414**, 185.

2. ***3-Oxy-9-phenyl-acridin*** bezw. ***3-Oxo-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin*** $C_{19}H_{13}ON$, Formel I bezw. II *(S. 156). B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-diphenylamin und Benzoesäure mit Zinkchlorid auf 180—210° (KEHRMANN, MATUSINSKY, *B.* **45**, 3499). — Krystallisiert aus Benzol in zwei Formen (K., M.; vgl. a. K., *A.* **414**, 183): a) Gelbe Form. Strohgelbe Nadeln (aus heißer gesättigter Benzol-Lösung). F: 264°. Geht beim Aufbewahren, schneller beim Zerdrücken und Zerreiben in die rote Form über. b) Rote Form. Ziegelrote Prismen mit Messingglanz (aus Benzol bei gewöhnlicher Temperatur). Schmilzt im vorgewärmten Bad bei 135° und wird dann sofort fest unter Übergang in die gelbe Form. Beide Formen sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol mit gelblichroter Farbe und schwacher Fluorescenz. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe und grüner Fluorescenz, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser verschwindet die Fluorescenz. Die Lösungen in verd. Laugen sind gelb. — Hydrochlorid. Ziegelrote Nadeln.

I. C_6H_5; N; OH — II. $C(C_6H_5)$; NH; :O

3-Acetoxy-9-phenyl-acridin $C_{21}H_{15}O_2N = NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxy-9-phenyl-acridin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, MATUSINSKY, *B.* **45**, 3501). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 151°. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und Benzol, löst sich in Alkohol mit hellgelber Farbe und grünlichblauer Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün.

3-Oxy-9-phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-3-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{17}O_2N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot OH$. Zur Konstitution der Salze und der Anhydrobase (s. u.) vgl. KEHRMANN, *A.* **414**, 183. — *B.* Ein gelbes Chlorid entsteht durch Einw. von überschüssiger Salzsäure auf die Anhydrobase; löst man es in heißem Wasser, so krystallisieren beim Erkalten ziegelrote Nadeln aus (K., MATUSINSKY, *B.* **45**, 3502).

Anhydro-[10-methyl-3-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd] $C_{20}H_{15}ON$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Erwärmen der wäßr. Lösung der 10-Methyl-3-acetoxy-9-phenyl-acridiniumsalze mit Natronlauge (KEHRMANN, MATUSINSKY, *B.* **45**, 3502). — Braunrote Nadeln oder dunkelrote, messingglänzende Prismen (aus Benzol, Alkohol, Äther oder siedendem Wasser). F: 231°. Sublimiert bei hoher Temperatur größtenteils unverändert. Die wäßr. Lösung ist orange; die alkoh. Lösung ist bedeutend röter und fluoresciert grünlichgelb; die Lösungen in Äther und

III. C_6H_5; $\overset{+}{N}$; CH_3; $\cdot\bar{O}$ — IV. C_6H_5; N; CH_3; :O

in Benzol sind rot, in dünnen Schichten rosa und fluorescieren gelb. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Gibt mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150° das methylschwefelsaure Salz des 10-Methyl-3-methoxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyds. Liefert mit Essigsäureanhydrid 10-Methyl-3-acetoxy-9-phenyl-acridiniumacetat.

10-Methyl-3-methoxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{21}H_{19}O_2N$ = $(HO)(CH_3)NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Einw. von Dimethylsulfat auf Anhydro-[10-methyl-3-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd] (S. 235) in Nitrobenzol bei 150° (KEHRMANN, MATUSINSKY, *B.* **45**, 3503). — Chlorid. Rotbraune, stahlblau schimmernde Prismen (aus Wasser). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Jodid. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Dichromat $(C_{21}H_{18}ON)_2Cr_2O_7$. Braune Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{21}H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelber krystalliner Niederschlag. — Methylschwefelsaures Salz. Citronengelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit grünlichgelber Farbe und grüner Fluorescenz; die wäßr. Lösung schmeckt intensiv bitter.

10-Methyl-3-acetoxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{22}H_{19}O_3N$ = $(HO)(CH_3)NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Einw. von Dimethylsulfat auf 3-Acetoxy-9-phenyl-acridin in Nitrobenzol bei 140—150° (KEHRMANN, MATUSINSKY, *B.* **45**, 3501). Das Nitrat erhält man aus Anhydro-[10-methyl-3-oxy-9-phenyl-acridinium-hydroxyd] (S. 235) durch längere Einw. von Acetanhydrid und Sättigen der mit Wasser versetzten Lösung mit Natriumnitrat (K., M., *B.* **45**, 3504). — Die Salze geben beim Erwärmen mit Natronlauge Anhydro-[10-methyl-3-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd]. — $2C_{22}H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. — Methylschwefelsaures Salz. Citronengelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit grünlichgelber Farbe und kaum merkbarer Fluorescenz, löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz.

3. ***10-Oxy-9.6′-imino-3-methyl-[benzo-1′.2′:1.2-anthracen]*** $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Oxo-9.6′-imino-3-methyl-9.10-dihydro-[benzo-1′.2′:1.2-anthracen], S. 324.

HN … $\cdot CH_3$ … OH

15. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$.

1. **4-Oxy-2.3-diphenyl-chinolin** bezw. **4-Oxo-2.3-diphenyl-1.4-dihydro-chinolin** $C_{21}H_{15}ON$, Formel I bezw. II. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von Desoxybenzoin und Anthranilsäure auf 130—150° (SINGH, MAZUMDAR, *Soc.* **115**, 823). — Würfel (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Äther und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Natronlauge.

I. OH; $\cdot C_6H_5$; N; $\cdot C_6H_5$ II. O; $\cdot C_6H_5$; NH; $\cdot C_6H_5$

2. **2-Oxy-2.4.6-triphenyl-1.2-dihydro-pyridin** $C_{23}H_{19}ON$ = $\begin{matrix} HC\cdot C(C_6H_5):CH \\ C_6H_5\cdot C\text{—}NH\text{—}C(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$.

1-Amino-2-oxy-2.4.6-triphenyl-1.2-dihydro-pyridin $C_{23}H_{20}ON_2$ = $\begin{matrix} HC\cdot C(C_6H_5):CH \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(NH_2)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 448.

3. **4-[α-Oxy-β.β′-diphenyl-isopropyl]-chinolin, β-Oxy-α.γ-diphenyl-β-[chinolyl-(4)]-propan, Dibenzyl-[chinolyl-(4)]-carbinol** $C_{24}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Benzyl-[chinolyl-(4)]-keton bei der Einw. von 2 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf 1 Mol Cinchoninsäureäthylester in absol. Äther (RABE, *B.* **45**, 2165). — Blättchen (aus Alkohol). F: 163—164°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol.

$(C_6H_5\cdot CH_2)_2C\cdot OH$ … N

16. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

6-Oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{23}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzhydrol und β-Naphthylamin durch Erhitzen in Gegenwart von Zinkchlorid auf 200° (POPE, HOWARD, *Soc.* **97**, 976). — Roter Niederschlag (aus Chloroform + Petroläther). F: 116°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Pyridin.

[Formel: C_6H_5, CH, NH, OH]

6-Acetoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{25}H_{19}O_2N = C_{10}H_6{<}{}^{CH(C_6H_5)}_{NH}{>}C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Pulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 100° (P., H., *Soc.* **97**, 977).

B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}O_2N$.

2.6-Bis-[β-oxy-äthyl]-piperidin $C_9H_{19}O_2N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (mit $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ als Ringglied). *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Bis-[β-oxy-äthyl]-pyridin mit Natrium und Alkohol (LÖFFLER, REMMLER, *B.* **43**, 2056). — Krystalle (aus Äther). Kp_{18}: ca. 168—169°. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 136°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$.

6.7-Dioxy-nortropan, Nortropan-diol-(6.7) $C_7H_{13}O_2N$, Formel I.

I. HO·HC—CH—CH₂ | NH CH₂ | HO·HC—CH—CH₂

II. HO·HC—CH——CH₂ | N·CH₃ CH₂ | HO·HC—CH——CH₂

6.7-Dioxy-tropan, Tropandiol-(6.7), Dihydroscopolin, Hydroscopolin $C_8H_{15}O_2N$, Formel II (*S. 160*). *B.* {Bei der Reduktion . . . *Ar.* **243**, 574}; vgl. a. HESS, SUCHIER, *B.* **48**, 2063; H., *B.* **51**, 1011). — Krystalle (aus Methanol + Aceton oder aus Chloroform). F: 165°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol und Alkohol, löslich in Chloroform und Essigester, schwer löslich in Benzol und heißem Aceton, fast unlöslich in Petroläther und Äther (H., S.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Siedehitze (H., S.). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—205° Tropan (H.). Entfärbt Bromwasser in der Kälte (H., S.). — $C_8H_{15}O_2N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 260° (Zers.) (H., S.). — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 200°; sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwer in Äther und Benzol (H., S.). — $2C_8H_{15}O_2N + 2HBr + ZnBr_2$. Spieße (aus Eisessig). F: 215—216° (H., S.). — Pikrat $C_8H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (H., S.).

3-Chlor-6.7-dioxy-tropan, Chlor-dihydroscopolin $C_8H_{14}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von bromwasserstoffsaurem Bromdihydroscopolin mit konz. Salzsäure (HESS, *B.* **51**, 1014). — Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit 25%iger Natronlauge sowie bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Scopolin (Syst. No. 4219). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung mit Silberoxyd entsteht Norscopolin. — Hydrochlorid $C_8H_{14}O_2NCl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 289° (Zers.).

HO·HC—CH——CH₂ | N·CH₃ CHCl | HO·HC—CH——CH₂

3-Brom-6.7-dioxy-tropan, Brom-dihydroscopolin $C_8H_{14}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel (*S. 160*). *B.* Entsteht neben dem Diacetylderivat des Brom-dihydroscopolins (s. u.), wenn man Scopolin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung im Rohr auf 115° bis 120° erhitzt (HESS, SUCHIER, *B.* **48**, 2061). — $C_8H_{14}O_2NBr + HBr$. Prismen (aus Methanol). F: 210—211° (Zers.); 1 g löst sich in 30 cm³ heißem Methanol; schwer löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in kaltem Wasser (H., S.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (H., S.). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure salzsaures Chlor-dihydroscopolin (H., *B.* **51**, 1014). Färbt sich mit Alkalien gelb, rot und dann braun (H., S.).

HO·HC—CH——CH₂ | N·CH₃ CHBr | HO·HC—CH——CH₂

Diacetylderivat $C_{12}H_{18}O_4NBr = CH_3 \cdot NC_7H_9Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 160)*. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hydrobromid. Krystalle (aus absol. Alkohol). Verfärbt sich bei 250°, sintert bei 270—280°; schmilzt bei 283—285° (Zers.) (HESS, SUCHIER, *B.* **48**, 2062). Leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol.

3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

2.5-Bis-oxymethyl-pyrrol $C_6H_9O_2N$ = HO·CH₂·C(:CH—CH:)C·CH₂·OH über NH [Formel: $\overset{HC\text{——}CH}{HO \cdot CH_2 \cdot \overset{\|}{C} \cdot NH \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_2 \cdot OH}$]. *B.* Aus Pyrrol und Formaldehyd in wäßr. Kaliumcarbonat-Lösung (TSCHELINZEW, MAXOROW, Ж. **48**, 764, 783; *C.* **1923** I, 1505, 1507). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer in Äther, sehr schwer in Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung Pyrrol-dicarbonsäure-(2.5). Bei der Einw. von Säuren, Calciumchlorid, Zinkchlorid oder Ferrichlorid auf die Lösung in Wasser entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{22}O_5N_2$ (orangerote, unlösliche Flocken).

1-Methyl-2.5-bis-oxymethyl-pyrrol $C_7H_{11}O_2N$ = $\overset{HC\text{————}CH}{HO \cdot CH_2 \cdot \overset{\|}{C} \cdot N(CH_3) \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_2 \cdot OH}$. *B.* Aus 1-Methyl-pyrrol und Formaldehyd in wäßr. Kaliumcarbonat-Lösung (TSCHELINZEW, MAXOROW, Ж. **48**, 770, 788; *C.* **1923** I, 1505, 1507). — Nadeln. F: 113—114°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer in Äther, sehr schwer in Benzol. — Liefert beim Oxydieren mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung, besser mit Natriumperoxyd und Kaliumpermanganat 1-Methyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5). Bei der Einw. von Säuren, Calciumchlorid, Zinkchlorid oder Ferrichlorid auf die Lösung in Wasser entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{17}O_3N$ (?) (orangerote Flocken).

4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_5H_5O_2N$.

1. ***2.4-Dioxy-pyridin*** $C_5H_5O_2N$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

I. (Pyridinring mit OH in 4, ·OH in 2) II. (Pyridinring mit OH in 4, Cl in 3 und 5, ·OH in 2)

3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin $C_5H_3O_2NCl_2$, Formel II. *B.* Man erhitzt 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin, 3.4.5-Trichlor-2-oxy-pyridin oder 2.3.5-Trichlor-4-oxy-pyridin mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180—205° (SELL, *Soc.* **101**, 1947). Aus 3.5-Dichlor-4-oxy-2-methoxy-pyridin oder 3.5-Dichlor-2.4-dimethoxy-pyridin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175° (S.). — Nadeln (aus Wasser). F: 294° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

3.5-Dichlor-4-oxy-2-methoxy-pyridin $C_6H_5O_2NCl_2 = NC_5HCl_2(OH)(O \cdot CH_3)$. *B.* Neben sehr wenig 3.5-Dichlor-2.4-dimethoxy-pyridin beim Kochen von 20 g 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin mit einer Lösung von 9 g Natrium in 80 cm³ Methanol (S., *Soc.* **101**, 1948). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Ist langsam flüchtig mit Wasserdampf. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175° bildet sich 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin.

3.5-Dichlor-2.4-dimethoxy-pyridin $C_7H_7O_2NCl_2 = NC_5HCl_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben wenig 2.3.5-Trichlor-4-oxy-pyridin und 3.5-Dichlor-4-oxy-2-methoxy-pyridin beim Kochen von 20 g 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin mit einer Lösung von 9 g Natrium in 150 cm³ Methanol (S., *Soc.* **101**, 1948). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175° bildet sich 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin.

2. ***2.6-Dioxy-pyridin*** $C_5H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 161)*. *B.* Man erwärmt 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, SKITA, *B.* **49**, 495, 498). — Oxydiert sich besonders in feuchtem Zustand sehr leicht an der Luft. Liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure 3-Nitroso-2.6-dioxy-pyridin, mit Salpeterschwefelsäure 3-Nitro-2.6-dioxy-pyridin. Gibt mit Diazobenzol 3-Benzolazo-2.6-dioxy-pyridin; reagiert analog mit anderen Diazoniumverbindungen. — Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Zinkchlorid eine

(Formel: HO·(Pyridinring)·OH)

braunrote Schmelze, die sich in Ammoniak mit blaugrüner Fluorescenz löst. Die schwefelsaure Lösung gibt mit Kaliumdichromat eine violette Färbung, die wäßr. Lösung mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

3-Nitroso-2.6-dioxy-pyridin $C_5H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-3-oximino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, Syst. No. 3237.

3-Nitro-2.6-dioxy-pyridin $C_5H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dioxy-pyridin und Salpeterschwefelsäure bei 50° (GATTERMANN, SKITA, *B.* **49**, 499). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 321°. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

2. **2.6-Dioxy-3.4-dimethyl-pyridin, α.α'-Dioxy-β.γ-lutidin** $C_7H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 165)*. *B.* {Aus α.β-Dimethyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester .... (R., TH., *Soc.* **87**, 1697)}; der hierbei von ROGERSON, THORPE als Ausgangsmaterial benutzte Dimethyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester ist nach THORPE (*Proc. Chem. Soc.* **28**, 52; *C.* **1912** II, 185) und BLAND, THORPE (*Soc.* **101**, 887) als β.γ-Dimethyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester zu formulieren (vgl. a. KON, NANJI, *Soc.* **1931**, 564, 571).

3. **2.6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin** $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 167)*. *B.* Aus dem Äthylester-nitril der tieferschmelzenden Form der β-Methyl-α-äthyl-glutaconsäure [1]) beim Behandeln mit Salzsäure (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 889). Bei 4-stdg. Erhitzen von 2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-3-cyan-pyridin mit der 5-fachen Menge konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **2**, 344). Bei 10-stdg. Kochen von 2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-3-cyan-pyridin mit der 8-fachen Menge 48%iger Bromwasserstoffsäure (R., F.). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 175°; ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol (R., F.). — Bei 4-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. Phosphoroxychlorid auf 200—210° entsteht 2.6-Dichlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin (R., F.). Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200—220° die Verbindung $C_8H_8NCl_5$(?) (Öl; siedet im Hochvakuum bei ca. 150°) (R., F.). — Die wäßr. Lösung wird beim Aufbewahren blau; die blaue Lösung wird durch Versetzen mit Säuren oder Alkalien wieder entfärbt (R., F.). Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine violette Färbung (R., F.). — $C_8H_{11}O_2N + HBr$. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 80—81°, wasserfrei bei 165° (R., F.). Schwer löslich in Chloroform.

5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{11}O_2N$.

1. *6.7-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin* $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

2-Methyl-6.7-dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{13}O_2N = (HO)_2C_6H_2{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1.2 3.4-tetrahydro-isochinolin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (PYMAN, *Soc.* **97**, 275). — Fast farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 221—222° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Reduziert heiße Silbernitrat-Lösung und siedende FEHLINGsche Lösung. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine tiefgrüne Färbung. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 277° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 191—192° (korr.).

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot N\cdot CH_3}$ *(S. 169)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform: TINKLER, *Soc.* **101**, 1253.

[1]) Zur Konstitution dieser Säure vgl. KON, WATSON, *Soc.* **1932**, 4, 10.

2. ***6.8-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

HO·C₆H₂(OH)·CH₂·CH₂·NH·CH₂ (Formel)

2-Methyl-6-oxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{15}O_2N = (HO)(CH_3 \cdot O)C_9H_8N \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrokotarnin (Syst. No. 4425) beim Behandeln mit Natrium und siedendem Amylalkohol, neben anderen Produkten (PYMAN, REMFRY, *Soc.* **101**, 1606). — Nadeln (aus Essigester). F: 202—203°(korr.). — $C_{11}H_{15}O_2N + HI$. Tafeln (aus Wasser). F: 224—225° (korr.).

3. ***7.8-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

2-Methyl-7.8-dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{13}O_2N = (HO)_2C_9H_8N \cdot CH_3$. — Hydrochlorid $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-7-oxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit konz. Salzsäure auf 150° (PYMAN, REMFRY, *Soc.* **101**, 1606). Nadeln (aus Wasser). F: 280° (korr.) (Zers.). Die wäßr. Lösung färbt sich bei Zusatz von Natronlauge schwarz infolge Oxydation. Gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

2-Methyl-7-oxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{15}O_2N = (HO)(CH_3 \cdot O)C_9H_8N \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrokotarnin (Syst. No. 4425) beim Behandeln mit Natrium und siedendem Amylalkohol (PYMAN, REMFRY, *Soc.* **101**, 1606). — Tafeln (aus Alkohol). F: 163—164° (korr.).

2-Methyl-8-methoxy-7-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{18}H_{19}O_3N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_9H_8N \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 121—122° (korr.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (PYMAN, REMFRY, *Soc.* **101**, 1607). — $C_{18}H_{19}O_3N + HBr$. Blättchen (aus Wasser). F: 264° (korr.) (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **6-Oxy-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{10}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-6-methoxy-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3 \cdot O)(HO \cdot CH_2)C_9H_8N \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Formaldehyd auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KINDLER, *B.* **49**, 2662). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 203—207°. — Pikrat. F: 130°.

6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. ***2.3-Dioxy-indolenin*** $C_8H_7O_2N = C_6H_4<\frac{CH(OH)}{N}>C \cdot OH$ bezw. ***2.3-Dioxy-indol*** $C_8H_7O_2N = C_6H_4<\frac{C(OH)}{NH}>C \cdot OH$ ist desmotrop mit Dioxindol, Syst. No. 3239.

2. ***3.6-Dioxy-indol*** bezw. ***6-Oxy-3-oxo-indolin*** $C_8H_7O_2N$, Formel I bezw. II (R = H).

I. RO·C₆H₃<C(OH)=CH–NR> II. RO·C₆H₃<CO–CH₂–NR>

1-Benzoyl-3-oxy-6-benzoyloxy-indol bezw. **1-Benzoyl-6-benzoyloxy-3-oxo-indolin** $C_{22}H_{15}O_4N$, Formel I bezw. II ($R = C_6H_5 \cdot CO$-), **1-Benzoyl-6-benzoyloxy-indoxyl.** *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf jodwasserstoffsaures ω-Amino-2.4-dioxy-acetophenon in Kalilauge oder Pyridin (TUTIN, *Soc.* **97**, 2515). — Prismen (aus Alkohol). F: 136—137°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge ω-Benzamino-2.4-dioxy-acetophenon.

2. Dioxy-Verbindungen $C_9H_9O_2N$.

1. ***6.7-Dioxy-3.4-dihydro-isochinolin*** $C_9H_9O_2N$, Formel III.

Hydroxymethylat, 2-Methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bezw. **4.5-Dioxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd** $C_{10}H_{13}O_3N$, Formel IV bezw. V. Die Konstitution der Base entspricht der Formel V, die der Salze der Formel IV.

III. (HO)₂C₆H₂<CH₂·CH₂·N=CH> IV. (HO)₂C₆H₂<CH₂·CH₂·N(CH₃)(OH)=CH> V. (HO)₂C₆H₂(CH₂·CH₂·NH·CH₃)(CHO)

— Chlorid $C_{10}H_{12}O_2N\cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumchlorid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (PYMAN, *Soc.* **97**, 276). Gelblich-grüne Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (aus feuchtem Aceton). Schmilzt wasserfrei bei 276° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Natronlauge oder überschüssiger Soda-Lösung die Anhydroverbindung (s. u.). — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 236° (korr.) (Zers.).

Anhydro-[2-methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd] $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tiefgelbe Nadeln mit $1^1/_4$ H_2O; gelbe Tafeln mit 1 H_2O (aus feuchtem Alkohol); gelbbraune wasserfreie Spieße (aus absol. Alkohol). F: 222° (korr.; Zers.) (P., *Soc.* **97**, 276). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, Soda-Lösung und Ammoniak, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Chloroform, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Säuren und Natronlauge. — Reduziert heiße Silbernitrat-Lösung, nicht aber siedende FEHLINGsche Lösung. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° das Jodmethylat des 6(oder 7)-Oxy-7(oder 6)-methoxy-3.4-dihydro-isochinolins und eine Verbindung dieses Salzes mit 2-Methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd. — $NaC_{10}H_{10}O_2N$. Rote Nadeln mit $6H_2O$ (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei längerem Erhitzen auf 120° entweichen $5H_2O$.

H{O· / O· … CH₂—CH₂ … CH ⩵ N·CH₃ (+)

2-Methyl-6(oder 7)-oxy-7(oder 6)-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bezw. 4(oder 5)-Oxy-5(oder 4)-methoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd $C_{11}H_{15}O_3N$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. *B.* Das normale Jodid entsteht neben der Verbindung $(HO)_2C_9H_7N(CH_3)\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)C_9H_7N(CH_3)\cdot I$ (s. u.) beim Erhitzen von Anhydro-[2-methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd] (s. o.) mit Methyljodid auf 100° (PYMAN, *Soc.* **97**, 277). — Normales Chlorid $C_{11}H_{14}O_2N\cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von Silberchlorid

I. H{O· / CH₃{O· … CH₂—CH₂ … CH ⩵ N(CH₃)·OH   II. H{O· / CH₃{O· … ·CH₂·CH₂·NH·CH₃ … ·CHO

auf das normale Jodid (s. u.) (P.). Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus wäßr. Aceton). Das krystallwasserhaltige Salz sintert bei ca. 140° und zersetzt sich bei 155° (korr.), das wasserfreie Salz zersetzt sich bei 198° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Liefert beim Behandeln mit warmem Ammoniak die Verbindung $(HO)(CH_3\cdot O)C_9H_7N(CH_3)\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)C_9H_7N(CH_3)\cdot Cl$ (s. u.). — Verbindung des Chlorids mit 2-Methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd $(HO)_2C_9H_7N(CH_3)\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)C_9H_7N(CH_3)\cdot Cl$. *B.* Aus dem entsprechenden Jodid (s. u.) beim Behandeln mit Silberchlorid (P.). Gelbe Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 186—187° (korr.). — Verbindung des Chlorids mit 2-Methyl-6(oder 7)-oxy-7(oder 6)-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd $(HO)(CH_3\cdot O)C_9H_7N(CH_3)\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)C_9H_7N(CH_3)\cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von warmem Ammoniak auf das normale Chlorid (P.). Orangefarbene Prismen mit $3^1/_2H_2O$ (aus Alkohol). F: 135° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — Normales Jodid $C_{11}H_{14}O_2N\cdot I$. *B.* s. o. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Verbindung des Jodids mit 2-Methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd $(HO)_2C_9H_7N(CH_3)\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)C_9H_7N(CH_3)\cdot I$. *B.* s. o. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 181—182° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Gibt mit wäßr. Ferrichlorid-Lösung eine grüne Färbung.

2-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bezw. 4.5-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd $C_{12}H_{17}O_3N$, Formel III bezw. IV *(S. 170)*. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. *B.* Bei der Oxydation von dl-Laudanosin mit Mercuriacetat (GADAMER, *Ar.* **253**, 281, 283). — Zur

III. CH₃·O· / CH₃·O· … CH₂—CH₂ … CH ⩵ N(CH₃)·OH   IV. CH₃·O· / CH₃·O· … ·CH₂·CH₂·NH·CH₃ … ·CHO

Lichtabsorption von Lösungen der freien Base in Ammoniak, Natronlauge, wäßr. Methylamin-, Dimethylamin-, Trimethylamin-Lösung und Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung im ultravioletten Gebiet vgl. TINKLER, *Soc.* **105**, 997. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Chlorids in Wasser: T., *Soc.* **101**, 1253. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (PYMAN, *Soc.* **97**, 269). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 2-Methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumchlorid (PY., *Soc.* **97**, 276). Beim Erwärmen mit Methyljodid und Aceton in Gegenwart einer Spur Alkali auf dem Wasserbad entsteht das Jodmethylat des [4.5-Dimethoxy-2-(β-dimethylamino-äthyl)-benzal]-acetons (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 501) (PERKIN, *Soc.* **109**, 905 Anm.).

2-Äthyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bezw. **4.5-Dioxy-2-[β-äthylamino-äthyl]-benzaldehyd** $C_{11}H_{15}O_3N$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — Chlorid $C_{11}H_{14}O_2N\cdot Cl$.

I. $HO\cdot C_6H_2(HO)$ mit $CH_2\cdot CH_2$ und $CH{=}N(C_2H_5)\cdot OH$ (Ring) II. $(HO)_2C_6H_2(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CHO$

Gelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 104° (korr.), wasserfrei bei 201—202° (korr.; Zers.) (Pyman, *Soc.* **97**, 280). Liefert beim Behandeln mit Alkalien die Anhydroverbindung (s. u.). — Pikrat. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (korr.; Zers.).

Anhydro-[2-äthyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinolinium-hydroxyd] $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 235° (korr.; Zers.) (Pyman, *Soc.* **97**, 280).

2. ***6.8-Dioxy-3.4-dihydro-isochinolin*** $C_9H_9O_2N$, Formel III.

2-Methyl-6.8-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bezw. **4.6-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd** $C_{12}H_{17}O_3N$, Formel IV bezw. V. Die Konstitution der Base entspricht der Formel V, die der Salze der Formel IV. *B.* Bei der Oxydation von 2-Methyl-6.8-dimethoxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin in verd. Schwefelsäure mit Braunstein (Salway, *Soc.* **99**, 1324). — Gummiartige Masse. Leicht löslich in Wasser. — Physiologische Wirkung: Laidlaw, *Soc.* **99**, 1321. — $C_{12}H_{16}O_2N\cdot Cl$. Farblose Nadeln mit $2H_2O$ (aus absol. Alkohol + Essigester). F: 95°. Hygroskopisch. — $C_{12}H_{16}O_2N\cdot Br$. Gelbliche Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol + Essigester). Schmilzt wasserhaltig bei 100°, wasserfrei bei 164°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser mit gelber Farbe. — $C_{12}H_{16}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 131—132°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 155—156°.

3. **6.7-Dioxy-1-methyl-3.4-dihydro-isochinolin** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

6.7-Dimethoxy-1-methyl-3.4-dihydro-isochinolin $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ C(CH_3):N\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Dimethoxy-benzylaceton-oxim in Toluol mit Phosphorpentoxyd (Kaufmann, Radosević, *B.* **49**, 683). — Nadeln (aus Ligroin). F: 108°. — Die Salze fluorescieren in alkoholischer und wäßriger Lösung blau. — Hydrochlorid. F: 200°. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Verkohlt bei 205°.

7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_9H_7O_2N$.

1. ***2.3-Dioxy-chinolin, 3-Oxy-carbostyril*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 171)*. *B.* Entsteht neben Indol-carbonsäure-(2), wenn man eine alkoh. Lösung von 1 Mol des Kaliumsalzes des Oxalsäure-mono-o-toluidids und 2 Mol Natriumäthylat eindampft und den Rückstand auf 340—350° erhitzt (Madelung, *B.* **45**, 3524). Aus Isatin und Diazomethan in Äther (Heller, *B.* **52**, 742; vgl. Arndt, Eistert, Ender, *B.* **62** [1929], 48, 53). — Verhalten gegen überschüssige Diazomethan-Lösung: H.; vgl. A., Ei., En., *B.* **62**, 55.

2 (oder 3)-Oxy-3 (oder 2)-acetoxy-chinolin $C_{11}H_9O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dioxy-chinolin mit überschüssigem Acetanhydrid (Heller, *B.* **52**, 743; vgl. Madelung, *B.* **45**, 3525). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211° (M.), 214—215° (H.).

2. ***2.4-Dioxy-chinolin, 4-Oxy-carbostyril*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 171)*. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-benzoylmalonsäure-diäthylester mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (Gabriel, *B.* **51**, 1507). Entsteht als Nebenprodukt beim

Kochen von [2-Phthalimido-benzoyl]-cyanessigsäureäthylester mit Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure (G.). Aus 2.4-Dioxy-3-cyan-chinolin beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphoniumjodid (G.). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,30) und Eisessig auf dem Wasserbad 3-Nitro-2.4-dioxy-chinolin (G.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 222992, 252917, 272975; *C.* **1910** II, 258; **1912** II, 1793; **1914** I, 1617; *Frdl.* 10, 859; 11, 406, 407. — Die Lösung in alkoh. Ammoniak wird an der Luft blau, besonders schnell bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd (G.). — Hydrojodid. Citronengelb (G.).

3-Nitro-2.4-dioxy-chinolin $C_9H_6O_4N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(OH):C\cdot NO_2}_{N\!=\!=\!=\!C\cdot OH}$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dioxy-chinolin mit Salpetersäure (D: 1,30) und Eisessig auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* 51, 1508). Beim Erwärmen von 3-Nitroso-2.4-dioxy-chinolin (Syst. No. 3237) oder 3-Nitroso-2-amino-4-oxy-chinolin (Syst. No. 3237) mit Salpetersäure (D: 1,34) (G., *B.* 51, 1508, 1511). — Schwefelgelbe Prismen (aus Eisessig). Verfärbt sich von etwa 216—218° an und zersetzt sich bei etwa 225°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Eisessig. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalien. Addiert 1 Mol Ammoniak. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 2.4-Dichlor-3-nitro-chinolin. — Silbersalz. Citronengelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen.

3. ***1.3-Dioxy-isochinolin, 3-Oxy-isocarbostyril*** bezw. ***1.3-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Homophthalsäureimid, Homophthalimid*** $C_9H_7O_2N$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 176)*. Verhält sich beim Titrieren mit Kalilauge wie eine einbasische Säure (DIECKMANN, *B.* 47, 1433).

I. [Formel: ·OH, N, OH] II. [Formel: CH_2, CO, CO, NH]

4. ***1.4-Dioxy-isochinolin, 4-Oxy-isocarbostyril*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 176)*. Gibt mit Isatinchlorid oder Isatin-α-anil [Indol-(2)]-[1-oxy-isochinolin-(3)]-indigo $\left(C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C=\!=C<{}^{CO}_{NH}>C_6H_4}_{CO\cdot NH}\right)$ (Syst. No. 3623) (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* 31, 70). — Verwendung als photographischer Entwickler: Höchster Farbw., D. R. P. 283085; *C.* **1915** I, 776.

[Formel: OH, N, OH]

5. ***6.7-Dioxy-isochinolin*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO, HO, N]

6.7-Dimethoxy-isochinolin $C_{11}H_{11}O_2N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 177)*. Krystallpulver (aus Äther). F: 94,5° (DOBSON, PERKIN, *Soc.* 99, 137).

Hydroxymethylat, 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{15}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_5(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 177)*. *B.* Neben Veratrumsäure beim Kochen einer alkal. Lösung des methylschwefelsauren N-Methyl-papaveraldiniumhydroxyds (S. 481) (MASON, PERKIN, *Soc.* 105, 2016). — Das methylschwefelsaure Salz (s. u.) liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbaminyl-phenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516) (M., P., *Soc.* 105, 2023). — $C_{12}H_{14}O_2N\cdot O\cdot SO_3H$. Citronengelbe Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 257—259°. — $2C_{12}H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. — Methylschwefelsaures Salz $C_{12}H_{14}O_2N\cdot O\cdot SO_3\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 202—203°. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol. — Pikrat. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 221—223°.

2-Veratroyl-6.7-dimethoxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{20}H_{21}O_6N = (HO)[(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO]NC_9H_5(O\cdot CH_3)_2$. — Chlorid $C_{20}H_{20}O_5N\cdot Cl$. *B.* Aus 6.7-Dimethoxy-isochinolin und Veratroylchlorid in Äther (MASON, PERKIN, *Soc.* 105, 2024). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 177—178°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Chloroform. Wird beim Aufbewahren an der Luft farblos. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

6. ***7.8-Dioxy-isochinolin*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: N, HO, HO]

7.8-Dimethoxy-isochinolin $C_{11}H_{11}O_2N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn man [2.3-Dimethoxy-benzal]-aminoacetal in 72%iger Schwefelsäure löst, die Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff sättigt und einige Tage zuerst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur aufbewahrt (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 105, 2382). — Pikrat $C_{11}H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Methyläthylketon).

7. ***x.x-Dioxy-isochinolin*** $C_9H_7O_2N = NC_9H_5(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von Isochinolin-sulfonsäure-(5 oder 8) mit Kaliumhydroxyd bei 300° (WEISSGERBER, *B.* 47, 3180). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 273° (Zers.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser und in Soda-Lösung. — Gibt mit Diazoniumverbindungen orangerote Farbstoffe.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_9O_2N$.

1. ***2.4-Dioxy-5-methyl-chinolin, 4-Oxy-5-methyl-carbostyril*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-2-methyl-benzoylmalonsäurediäthylester mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1086). — Krystallpulver. Schmilzt nicht bis 300°. Löslich in Alkalien. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 5-Methyl-chinolin. Gibt beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 2.4-Dichlor-5-methyl-chinolin. — Gibt beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung eine tiefblaue Färbung.

2. ***8-Oxy-5(oder 7)-oxymethyl-chinolin*** $C_{10}H_9O_2N$, Formel I oder II *(S. 179)*. *B.* {Die Verbindung mit ... (MANASSE, *B.* **27**, 2412; **35**, 3846}; vgl. COHN, *J. pr.* [2] **83**, 499). — Verbindung mit Formaldehyd $C_{10}H_9O_2N + CH_2O$. Krystallpulver (aus Alkohol). Löslich in Salzsäure und Natronlauge mit gelber Farbe. Gibt mit Jod-Kalium-jodid-Lösung einen blauschwarzen, mit Natriumnitrit einen rostbraunen Niederschlag. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Formaldehyd und Natronlauge die Verbindung $(C_{12}H_9O_2N)_x$ (s. u.).

Verbindung $(C_{12}H_9O_2N)_x$. *B.* Beim Erwärmen von 8-Oxy-chinolin oder der Formaldehyd-Verbindung des 8-Oxy-5(oder 7)-oxymethyl-chinolins mit überschüssigem Formaldehyd und Natronlauge auf dem Wasserbad (C., *J. pr.* [2] **83**, 499). — Gelbliches amorphes Pulver. Schmilzt nicht bis 250°. Löslich in Pyridin, heißem Phenol und siedendem Nitrobenzol, unlöslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol; leicht löslich in Eisessig und verd. Salzsäure. — Färbt sich am Licht oder beim Erwärmen grün. Zersetzt sich oberhalb 250° unter Abspaltung von Formaldehyd. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kalilauge ein tiefgrünes Pulver (unlöslich in Alkohol, Aceton, siedendem Anilin und Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe). Die Verbindung $(C_{12}H_9O_2N)_x$ kuppelt mit p-Diazo-benzolsulfonsäure zu einem roten Produkt. — Gibt mit salzsaurer Ferrichlorid-Lösung eine grüne Lösung, mit konz. Schwefelsäure ein tiefgelbes Pulver. — Natriumsalz und Kaliumsalz sind gelb.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{11}O_2N$.

1. ***6-Oxy-4-[α-oxy-äthyl]-chinolin, Methyl-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-4-[α-oxy-äthyl]-chinolin, Methyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{12}H_{13}O_2N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 6-Methoxy-4-acetyl-chinolin mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, *B.* **46**, 62). — Nadeln. F: 120° bis 121°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. Die verdünnte schwefelsaure Lösung fluoresciert blau. — Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine smaragdgrüne Färbung. Färbt sich mit essigsaurem Phenylhydrazin nach längerem Kochen orangerot.

2. ***2.3(oder 2.4 oder 3.4)-Dioxy-6.8-dimethyl-chinolin vom Schmelzpunkt 242°*** $C_{11}H_{11}O_2N = NC_9H_3(CH_3)_2(OH)_2$. *B.* Aus 5.7-Dimethyl-isatin und Diazomethan in Äther (HELLER, *B.* **52**, 744). — Prismen (aus Methanol). F: 242° (Zers.). Unlöslich in verd. Alkalilauge.

3. ***2.3(oder 2.4 oder 3.4)-Dioxy-6.8-dimethyl-chinolin vom Schmelzpunkt 253°*** $C_{11}H_{11}O_2N = NC_9H_3(CH_3)_2(OH)_2$. *B.* Aus Tetramethylisatoid (S. 403) und Diazomethan in Äther (HELLER, *B.* **52**, 744; vgl. HANTZSCH, *B.* **56** [1923], 2117). — Krystalle (aus Methanol). F: 253° (Zers.); löslich in heißem Aceton, schwer löslich in Benzol und Methanol; unlöslich in Alkalilaugen (HE.).

8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. **4.6-Dioxy-2-phenyl-pyridin** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch 3-stündiges Erhitzen von 3 g Dehydrobenzoylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 287) mit 8 g konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 135—150° (SCHÖTTLE, Ж. **47**, 673; *C.* **1916** I, 929). — Krystalle (aus Alkohol). F: 244—245°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und

heißem Benzol, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin; schwer löslich in heißer Salzsäure. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Aminen.

2. **2.6-Dioxy-4-methyl-3-benzyl-pyridin** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Methyl-α-benzyl-γ-cyan-glutaconsäure-diäthylester beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder Behandeln mit verd. Salzsäure (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1743; vgl. KON, NANJI, *Soc.* **1931**, 560, 572). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°; löslich in Soda-Lösung (BL., TH.). — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine weinrote Färbung (BL., TH.).

CH₃ · CH₂·C₆H₅ · HO · N · OH

Dibenzoylderivat $C_{27}H_{21}O_4N = NC_{13}H_{11}(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-4-methyl-3-benzyl-pyridin und Benzoylchlorid in Natronlauge (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1743). — Prismen (aus Alkohol). F: 133°.

9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

6.8-Dioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{16}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

HO · CH₂ · CH₂ · CH · NH · HO · CH₂·C₆H₅

2-Methyl-6.8-dimethoxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{19}H_{23}O_2N = CH_3\cdot NC_{16}H_{14}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlormethylat des 6.8-Dimethoxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolins bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (SALWAY, *Soc.* **99**, 1324). — Prismen (aus Petroläther). F: 52°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure 4.6-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd (S. 242). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

10. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. **3.6-Dioxy-acridin** $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Diamino-acridin mit 45%iger Schwefelsäure im Rohr auf 195° (BENDA, *B.* **45**, 1794). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Orange bis ockergelbe Nädelchen. Färbt sich bei ca. 275° rot, schmilzt noch nicht bei 300°. Leicht löslich in 50%iger Essigsäure mit ziemlich starker Fluorescenz, löslich in heißem Methanol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, löslich in heißem Eisessig, unlöslich oder sehr schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz; löst sich in 2,5 n-Salzsäure leichter als in 1n- und in 5 n-Salzsäure; löslich in 2 n-Soda-Lösung, in Ammoniak und in 1n-Natronlauge. Die Lösungen in Alkalien sind intensiver gelb als die Lösungen in Salzsäure; alle fluorescieren schwach grün. — Hydrochlorid. Bräunlichgelbe Blättchen (aus 2,5 n-Salzsäure).

HO · N · OH

2. **2-Methyl-3-[2.5-dioxy-phenyl]-indol** $C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

OH · C · NH · C·CH₃ · OH

2-Methyl-3-[2.5-diacetoxy-phenyl]-indol $C_{19}H_{17}O_4N = HNC_8H_4(CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von [2-Methyl-indolyl-(3)]-benzochinon-(1.4) mit Acetanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3611). — Nadeln (aus Ligroin). F: 132°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. Ziemlich beständig gegen wäßr. Alkalien. Wird durch Salzsäure leicht verseift.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{15}O_2N$.

1. ***6.8-Dioxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin*** $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

HO · CH₂ · CH₂ · N · C · HO · CH₂·C₆H₅

6.8-Dimethoxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin $C_{18}H_{19}O_2N = NC_9H_6(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenylessigsäure-

[3.5-dimethoxy-β-phenäthylamid] mit Phosphorpentoxyd in Xylol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (SALWAY, *Soc.* **99**, 1323). — Zähes Öl. — Das Chlormethylat gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Methyl-6.8-dimethoxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin. — $C_{18}H_{19}O_2N + HCl$. Prismen mit $2H_2O$ (aus Alkohol + Essigester oder aus Wasser). F: 181° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 184°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

2. ***1-[3.4-Dioxy-benzyl]-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

CH=CH, CH·NH, $CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$

2-Methyl-1-[6-nitro-3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2-dihydro-isochinolin $C_{19}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot NC_9H_7\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol mit Isochinolinjodmethylat und Natriumäthylat-Lösung (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **105**, 1459). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Methanol, schwer löslich in Äther und Petroläther; die Lösung in verd. Salzsäure ist gelb. Wird durch heißen Eisessig zersetzt.

3. ***2-Methyl-3-[4.α-dioxy-benzyl]-indol*** $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$, NH, $C\cdot CH_3$

2-Methyl-3-[4.α-dimethoxy-benzyl]-indol $C_{18}H_{19}O_2N = HNC_8H_4(CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-indol und Anisaldehyd in methylalkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2143). — Blättchen (aus Methanol). F: 151°. Sehr leicht löslich in Methanol. — Färbt sich an der Luft rot.

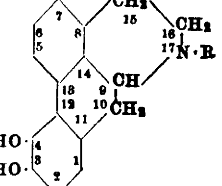
2-Methyl-3-[4-methoxy-α-äthoxy-benzyl]-indol $C_{19}H_{21}O_2N = HNC_8H_4(CH_3)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-indol und Anisaldehyd in alkoh. Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2142). — Tafeln (aus Alkohol). F: 133°.

4. ***2-Methyl-3-[2.5-dioxy-4-methyl-phenyl]-indol*** $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$, NH, $C\cdot CH_3$

2-Methyl-3-[2.5-diacetoxy-4-methyl-phenyl]-indol $C_{20}H_{19}O_4N = HNC_8H_4(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 5-[2-Methyl-indolyl-(3)]-toluchinon mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3613). — Nadeln (aus Ligroin + Essigester). F: 146°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Petroläther.

5. ***3.4-Dioxy-noraporphin*** $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel (R = H).



3.4-Dioxy-aporphin, Apomorphin $C_{17}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$) *(S. 187)*. Bezifferung der vom Namen Apomorphin abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — Plättchen (aus Chloroform + Petroläther). F: 195° (Zers.) (TIFFENEAU, PORCHER, *Bl.* [4] **17**, 118). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: GOMPEL, HENRI, *C. r.* **157**, 1422. — Liefert bei 20 bis 30-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad O.O-Diacetyl-apomorphin (S. 247) und „Triacetylapomorphin" (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 333) (T., Po., *Bl.* [4] **17**, 116). — Physiologische Wirkung auf glatte Muskeln (Froschmagen): FUJITANI, *Ar. Pth.* **62**, 125, 128. — Gibt beim Erhitzen mit Mercurichlorid und Natriumacetat-Lösung einen blauen, in Amylalkohol löslichen Farbstoff; die Reaktion tritt noch in einer Verdünnung von 1:500000 ein (GRIMBERT, LECLÈRE, *C.* **1916** II, 774). Gibt mit Titanschwefelsäure eine violettrote Färbung (DENIGÈS, *Bl.* [4] **19**, 310). Liefert mit Arsenwolframsäure oder mit Arsenmolybdänwolfram-Lösung eine indigoblaue Verbindung, die sich in Amylalkohol mit blauer, in Benzol mit violetter Farbe löst; die Lösung in Äther wird bei Zusatz von Zinnchlorür smaragdgrün (PALET, *C.* **1918** I, 1195). Beim Schütteln von Apomorphin mit Kaliumferricyanid-Lösung und Benzol wird die Benzol-Schicht amethystfarben; Apomorphin läßt sich so noch in einer Verdünnung von 0,003 mg in 1 cm³ nachweisen (FEINBERG, *H.* **84**, 374; WINTERSTEIN, *C.* **1919** I, 849). Apomorphin gibt mit Formaldehyd und Schwefelsäure eine blauviolette Färbung (WOLFF, *Ch. Z.* **43**, 555). — Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **32**, 128. — Zur Prüfung von Apomorphin auf Reinheit vgl. HARNACK, HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 38; *C.* **1910** I, 949, 950; FRERICHS, *C.* **1910** I, 949, 950; VOSWINKEL, *C.* **1910** I, 949; BOEHRINGER & Sohn, *P. C. H.* **51**, 730. — Colorimetrische Bestimmungen von Apomorphin durch Oxydation in alkal. Lösung: CARLINFANTI, SCELBA, *C.* **1919** II, 395.

— $C_{17}H_{17}O_2N + HCl + {}^3/_4H_2O$. Brechungsindex der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 416. $[\alpha]_D$: —46,3° (sehr verd. Salzsäure; c = 0,5) (FEINBERG, *H.* **84**, 376). — Salz der Unterschwefligsäure $2C_{17}H_{17}O_2N + H_2S_2O_4 + 3H_2O$. Krystalle (aus Methanol). Verhalten beim Aufbewahren an der Luft mit Aceton und salzsaurem Apomorphin: WINTERSTEIN, *C.* **1919** I, 849.

O.O-Diacetyl-apomorphin $C_{21}H_{21}O_4N = CH_3\cdot NC_{16}H_{12}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben „Triacetylapomorphin" (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 333) bei 20—30-stdg. Erwärmen von Apomorphin oder salzsaurem Apomorphin mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (TIFFENEAU, PORCHER, *Bl.* [4] **17**, 118). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 129°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Petroläther. $[\alpha]_D$: —67,3° (Hydrochlorid in wäßr. Lösung), —47,2° (in Essigsäureanhydrid).

O.O-Dibenzoyl-apomorphin $C_{31}H_{25}O_4N = CH_3\cdot NC_{16}H_{12}(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 189)*. *B.* Aus Apomorphin und Benzoylchlorid in Pyridin (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 124). — Krystalle (aus Petroläther). F: 156° (P.). — Gibt mit Bromcyan in Chloroform auf dem Wasserbad 5.6-Dibenzoyloxy-1-[β-methylcyanamino-äthyl]-phenanthren (v. BRAUN, AUST, *B.* **50**, 44).

Apomorphin-hydroxymethylat, N-Methyl-apomorphiniumhydroxyd $C_{18}H_{21}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_{16}H_{12}(OH)_2$ *(S. 189)*. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von Apomorphin mit Dimethylsulfit und Umsetzen des entstandenen methylschwefligsauren Salzes mit Kaliumbromid-Lösung (GERBER, D. R. P. 228247; *C.* **1910** II, 1695; *Frdl.* **10**, 1211). — Verhalten des methylschwefelsauren Salzes beim Kochen mit Alkalilaugen: GADAMER, *Ar.* **253**, 271. — Salz der methylschwefligen Säure. *B.* s. o. Äußerst hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther (GE.).

O.O-Diacetyl-apomorphin-hydroxymethylat $C_{22}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{16}H_{12}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{22}H_{24}O_4N\cdot I$. *B.* Aus O.O-Diacetyl-apomorphin und Methyljodid (TIFFENEAU, PORCHER, *Bl.* [4] **17**, 119). Krystalle (aus Alkohol). F: 233°. 6 g lösen sich in ca. 10 g heißem Alkohol.

2-Nitroso-apomorphin $C_{17}H_{16}O_3N_2$, Formel I, s. unter der Formel II, Syst. No. 3240.

I. [Formel: Ring mit CH_2—CH_2, CH, N·CH_3, CH_2; HO·, HO·, NO]

II. [Formel: Ring mit CH_2—CH_2, CH, N·CH_3, CH_2; HO·, O:, N·OH]

11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

1. 1.4-Dioxy-2.3-benzo-carbazol $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: OH, NH, OH]

1.4-Diacetoxy-2.3-benzo-carbazol $C_{20}H_{15}O_4N = HNC_{16}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Benzo-carbazol-chinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid, Eisessig, Natriumacetat und etwas Zinkstaub (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3721). — Hellgrün fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 244°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid 2.3-Benzo-carbazol-chinon-(1.4).

2. 4-Methyl-2-[3.4-dioxy-styryl]-chinolin $C_{18}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_3, N, ·CH:CH·$C_6H_3(OH)_2$]

4-Methyl-2-[4-oxy-3-methoxy-styryl]-chinolin $C_{19}H_{17}O_2N = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Kondensation von Vanillin mit 2.4-Dimethyl-chinolin bei 110—115° (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* **42** I, 524). — Goldgelbe Schuppen. F: 217°. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 256°.

12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

6-Oxy-2-methyl-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4 \cdot OH$ / CH / HO· / NH / $\cdot CH_3$

6-Oxy-2-methyl-9-[4-methoxy-phenyl]-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}O_2N = HO \cdot C_6H_3 <\begin{matrix} CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \\ NH \end{matrix}> C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzhydrol und p-Toluidin bei 160° (POPE, HOWARD, *Soc.* **97**, 975). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). F: 110°. Wird an der Luft schnell rotbraun.

Monoacetylderivat $C_{23}H_{21}O_3N$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (POPE, HOWARD, *Soc.* **97**, 976). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei 140°.

13. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$.

1. **6-Oxy-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin** $C_{23}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4 \cdot OH$ / CH / HO· / NH

6-Oxy-9-[4-methoxy-phenyl]-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{24}H_{19}O_2N = HO \cdot C_6H_3 <\begin{matrix} CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \\ NH \end{matrix}> C_{10}H_6$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzhydrol und β-Naphthylamin bei 160° (POPE, HOWARD, *Soc.* **97**, 976). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). — Wird nach einiger Zeit dunkel.

Monoacetylderivat $C_{26}H_{21}O_3N$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (POPE, HOWARD, *Soc.* **97**, 976). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 110°.

2. **4.6-Dioxy-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin** $C_{24}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S. 195*). *B.* {Bei der Einw. ....; *C.* **1906** I, 369}; WEDEKIND, *A.* **378**, 281). — Krystalle (aus Eisessig). F: 260°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, Aceton und Chloroform. Löslich in Alkalicarbonaten und Alkalilaugen, schwer löslich in konz. Salzsäure. — Wird durch alkal. Kaliumpermanganat-Lösung zu Benzoesäure oxydiert. Ist sehr beständig gegen verschiedene Reduktionsmittel. Reagiert nicht mit Brom in Eisessig. — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine intensiv rotbraune Färbung.

OH / C_6H_5· / ·C_6H_5 / HO· / N / ·$CH_2 \cdot C_6H_5$

4.6-Diacetoxy-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin $C_{28}H_{23}O_4N = NC_5(C_6H_5)_2(CH_2 \cdot C_6H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dioxy-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WEDEKIND, *A.* **378**, 283). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 165°.

14. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-41}O_2N$.

Dioxy-pyranthridin $C_{29}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

OR / H_2C / NH / OR

Bis-[4-brom-benzoyloxy]-pyranthridin $C_{43}H_{23}O_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel (R = $\cdot CO \cdot C_6H_4Br$). *B.* Man reduziert Pyranthridon (S. 432) mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge im Wasserstoffstrom und setzt das Reduktionsprodukt mit 4-Brom-benzoylchlorid um (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* **51**, 450). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei ca. 350° unter Bildung von Pyranthridon. Schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, ziemlich leicht in siedendem Chinolin mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Gibt mit konz. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure dunkelviolette bis fast schwarze Salze. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei ca. 130° fuchsinrot, wobei Pyranthridon entsteht.

C. Trioxy-Verbindungen.

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_3N$.

3.6.7-Trioxy-nortropan, Nortropantriol-(3.6.7) $C_7H_{13}O_3N$, Formel I.

6.7-Dioxy-3-[α-methyl-crotonoyloxy]-tropan, Meteloidin $C_{13}H_{21}O_4N$, Formel II *(S. 196)*. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{13}H_{21}O_4N + C_{10}H_{15}O_4BrS$.

I. HO·HC—CH—CH₂ | NH CH·OH | HO·HC—CH—CH₂

II. HO·HC—CH——CH₂ | N·CH₃ CH·O·CO·C(CH₃):CH·CH₃ | HO·HC—CH——CH₂

Prismen (aus Alkohol). F: 228,5—231,5° (korr.) (KING, *Soc.* **115**, 501). Löslich in 10 Tln. siedendem Alkohol. $[\alpha]_D$: $+47,4°$ (Wasser; c = 2).

2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$.

Trioxy-Verbindungen $C_5H_5O_3N$.

1. ***2.3.4-Trioxy-pyridin, Pyromekazonsäure*** $C_5H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 196)*. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Suspension von „Nitrosodipyromekonsäure" (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 283) in wenig Wasser (PERATONER, *G.* **41** II, 659).

2. ***2.4.6-Trioxy-pyridin*** bezw. ***2.4.6-Trioxo-piperidin*** $C_5H_5O_3N$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 197)*. *B.* Das Natriumsalz entsteht als Nebenprodukt beim Kochen von β-Oxy-β-amino-glutarsäure-äthylester-amid *(Hptw. Bd. III, S. 793)* mit Soda-Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 203). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd auf 160° oder

III. (HO·C_5H_2N(OH)·OH) IV. (H_2C·CO·CH_2, OC·NH·CO) V. VI. VII.

beim Kochen mit 2-Amino-benzaldehyd in Wasser oder Eisessig 5.7-Dioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Formel V; Syst. No. 3538) und 6-Oxy-[dichinolino-2'.3':2.3; 2''.3'':4.5-pyridin] (Formel VI; Syst. No. 3842) (v. N., S., *B.* **52**, 486). Gibt beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 130—160° oder beim Kochen mit Anthranilsäure in Wasser oder Eisessig 4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Formel VII; Syst. No. 3636) (v. N., S., *J. pr.* [2] **94**, 205). — Antineuritische Wirkung auf Tauben: WILLIAMS, *J. biol. Chem.* **25**, 439. — $NaC_5H_4O_3N + 2H_2O$. Orangefarbenes Krystallpulver, das nach einigen Stunden grau wird (v. N., S., *J. pr.* [2] **94**, 204). Sehr leicht löslich in Eisessig und Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_9H_9O_5N = NC_5H_3O_3(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-pyridin oder dessen Natriumsalz beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (v. N., S., *J. pr.* [2] **94**, 204). — Gelbliche Nadeln (aus 60%iger Essigsäure oder Aceton). F: 247°. Sublimiert unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Äther. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$.

6.7.8-Trioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{13}O_3N$, Formel VIII.

8-Oxy-6.7-dimethoxy-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Methyl-anhalonidin, Pellotin $C_{13}H_{19}O_3N$, Formel IX *(S. 200)*. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 417. — Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **32**, 119.

VIII. HO· HO· HO (CH₂, CH₂, CH, NH, CH₃)

IX. CH₃·O· CH₃·O· HO (CH₂, CH₂, CH, N·CH₃, CH₃)

4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

4.6-Dioxy-2-[4-oxy-β-phenäthyl]-pyridin $C_{13}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

OH
HO·(N)·CH₂·CH₂·C₆H₄·OH

4.6 - Dioxy - 2 - [4 - methoxy - β - phenäthyl] - pyridin (6 - Oxy - 2 - [4 - methoxy - β - phenäthyl] - pyridon - (4)) $C_{14}H_{15}O_3N = NC_5H_2(OH)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dihydroyangonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 354) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150°, neben anderen Produkten (BORSCHE, GERHARDT, *B.* **47**, 2917). — Blätter (aus Essigsäure). F: ca. 330°.

5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$.

4.6-Dioxy-2-[4-oxy-styryl]-pyridin $C_{13}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

OH
HO·(N)·CH:CH·C₆H₄·OH

4.6 - Dioxy - 2 - [4 - methoxy - styryl] - pyridin (6 - Oxy-2-[4-methoxy-styryl]-pyridon-(4)) $C_{14}H_{13}O_3N = NC_5H_2(OH)_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Yangonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 355) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150°, neben anderen Produkten (BORSCHE, GERHARDT, *B.* **47**, 2912). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen.

6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$.

Trioxy-Verbindungen $C_{16}H_{15}O_3N$.

1. ***3.4.5-Trioxy-noraporphin*** $C_{16}H_{15}O_3N$, Formel I.

Formel I: HO·, HO·, HO· (Aporphin-Gerüst mit CH₂–CH₂, CH–NH, CH₂)
Formel II: CH₃·O·, HO·, CH₃·O· (Aporphin-Gerüst mit CH₂–CH₂, CH–N·CH₃, CH₂) (?)

4 - Oxy - 3.5 - dimethoxy - aporphin (?), Isothebain $C_{19}H_{21}O_3N$, Formel II. Zur Konstitution vgl. KLEE, *Ar.* **252**, 211. — *V.* In den Wurzeln von Papaver orientale zur Zeit der relativen Vegetationsruhe (GADAMER, *Z. ang. Ch.* **26**, 626; KL., *Ar.* **252**, 232). — Fast farblose, etwas lichtempfindliche Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (RIEDEL, *Ar.* **252**, 236). F: 203—204°; leicht löslich in Chloroform, löslich in Methanol und Alkohol, schwerer löslich in Äther; löslich in Alkalilaugen; $[\alpha]_D^{18}$: +285,1° (Alkohol; c = 2) (KL., *Ar.* **252**, 235). — Die Suspension in Diisoamyläther liefert beim Behandeln mit Diazomethan Isothebain-methyläther (s. u.) (KL., *Ar.* **252**, 246). Isothebain gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat „Diacetylisothebain" (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 343) (KL., *Ar.* **252**, 239). — Die Lösungen färben sich an der Luft langsam grünlich (KL., *Ar.* **252**, 235). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos; mit konz. Salpetersäure entsteht eine charakteristische dunkelviolette Färbung, die es gestattet, Isothebain neben Thebain nachzuweisen; Isothebain gibt mit ERDMANNS Reagens eine blaßgelbe Färbung, mit FRÖHDES Reagens erst eine blaue, dann grüne Färbung, mit MANDELINS Reagens erst eine hellolivgrüne, dann olivbraune Färbung (KL., *Ar.* **252**, 237). Beim Schütteln der mit wenig alkoh. Jod-Lösung versetzten dicarbonat-alkalischen Lösung mit Äther färbt sich dieser rubinrot, während die gelblichbraune wäßrige Schicht allmählich grün wird; nach mehreren Stunden scheidet sich ein blauvioletter Farbstoff ab (KL., *Ar.* **252**, 217). — Salze: KL., *Ar.* **252**, 237. — Hydrochlorid. Krystalle. Sehr leicht löslich. — Sulfat. Nadeln. F: 120—121° (Zers.); sehr leicht löslich. — Nitrat. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Saures l-Tartrat. Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Isothebain-methyläther $C_{20}H_{23}O_3N = CH_3\cdot NC_{16}H_{11}(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf eine Suspension von Isothebain in Diisoamyläther (KLEE, *Ar.* **252**, 246). — Farblos, amorph. $[\alpha]_D^{15}$: +234,5° (Chloroform; c = 0,5). — Saures l-Tartrat $C_{20}H_{23}O_3N + C_4H_6O_6$. Nadeln (aus Alkohol). F: 226—227° (Zers.). $[\alpha]_D^{15}$: +143° (Wasser; c = 1,3).

Isothebainmethyläther-hydroxymethylat $C_{21}H_{27}O_4N = (HO)(CH_3)_2NC_{16}H_{11}(O\cdot CH_3)_3$. — Methylschwefelsaures Salz $C_{21}H_{26}O_3N\cdot O\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Isothebain und Dimethylsulfat in Natronlauge (KLEE, *Ar.* **252**, 247). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 237° bis 238°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: +158,1° (Wasser; c = 1,8).

Liefert beim Kochen mit Natronlauge linksdrehendes 10-Dimethylamino-4.5.6-trimethoxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthren (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 343) und 4.5.6-Trimethoxy-1-[β-dimethylamino-äthyl]-phenanthren [als Dimethylsulfat-Additionsprodukt (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 342) isoliert].

2. ***3.4.6-Trioxy-noraporphin*** $C_{16}H_{15}O_3N$, Formel I.

I. HO·, HO·, HO· — CH₂, CH₂, CH, NH, CH₂ (Strukturformel)

II. HO·, HO·, CH₃·O· — CH₂, CH₂, CH, N·CH₃, CH₂ (Strukturformel)

4.6-Dioxy-3-methoxy-aporphin, Morphothebain $C_{18}H_{19}O_3N$, Formel II *(S. 205)*. *B.* {Das saure Hydrochlorid ... vgl. SCHÖPF, BORKOWSKY, *A.* **458** [1927], 152}; KLEE, *Ar.* **252**, 241). — Schwach grünliche Nadeln (aus Äther). F: 197—198°; $[\alpha]_D^{15}$: —130° (Alkohol; c = 0,9) (K.). — Beim Behandeln der Suspension in Diisoamyläther mit Diazomethan entsteht Morphothebain-dimethyläther (s. u.) (K.). Zur Überführung in Dimethyl-morphothebainmethin-jodmethylat vgl. a. PSCHORR, *A.* **373**, 64. — Physiologische Wirkung auf Frösche: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 56. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos; Morphothebain gibt mit konz. Salpetersäure eine blutrote bis rotbraune Färbung, mit ERDMANNS Reagens eine blaßgelbe bis rötliche Färbung, mit FRÖHDES Reagens eine stahlblaue, gelbgrün werdende Färbung, mit MANDELINS Reagens eine violette bis braune Färbung (K.).

Morphothebain-dimethyläther $C_{20}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{11}(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln einer Suspension von Morphothebain in Diisoamyläther mit Diazomethan (KLEE, *Ar.* **252**, 244). — Schwach gelblich, amorph. $[\alpha]_D^{15}$: —184,8° (Chloroform; c = 0,7). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Gibt mit konz. Salpetersäure eine hellbraune, mit FRÖHDES Reagens eine blaßgrüne, mit MANDELINS Reagens eine violette, allmählich braun werdende Färbung. — Saures d-Tartrat $C_{20}H_{23}O_3N + C_4H_6O_6$. Nadeln. Zersetzt sich bei 205°. $[\alpha]_D^{15}$: —74,3° (Wasser; c = 1,3). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

7. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$.

4-Oxy-2-[3.4-dioxy-β-phenäthyl]-chinolin, 4-Oxy-ω-[3.4-dioxy-benzyl]-chinaldin $C_{17}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

(Strukturformel: OH; N; ·CH₂·CH₂·C₆H₃(OH)₂)

4-Methoxy-2-[3.4-dimethoxy-β-phenäthyl]-chinolin, Galipin $C_{20}H_{21}O_3N = NC_9H_5(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 207)*. Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad Nitrogalipin (s. u.) (TRÖGER, KROSEBERG, *Ar.* **250**, 510). Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Chinolin(?) (T., K., *Ar.* **250**, 525).

x-Nitro-[4-methoxy-2-(3.4-dimethoxy-β-phenäthyl)-chinolin], Nitrogalipin $C_{20}H_{20}O_5N_2$. *B.* Durch Einw. von verd. Salpetersäure (D: 1,08) auf Galipin auf dem Wasserbad (TRÖGER, KROSEBERG, *Ar.* **250**, 509). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. — Ist gegen Oxydationsmittel beständig. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure in geringer Menge eine als „Aminogalipin" angesehene Verbindung (graue Nadeln; F: 156°). — $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HCl + 0,5H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 180° (Zers.). — $2C_{20}H_{20}O_5N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: 191°. — $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HNO_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 180° (Zers.). — $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 192° (Zers.). — $2C_{20}H_{20}O_5N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 227°.

8. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$.

2-[3.4.5-Trioxy-triphenylmethyl]-pyrrol $C_{23}H_{19}O_3N$ = HC——CH / HC·NH·C·C(C₆H₅)₂·C₆H₂(OH)₃.

2-[3.4.5-Trimethoxy-triphenylmethyl]-pyrrol $C_{26}H_{25}O_3N = HNC_4H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Trimethoxy-triphenylcarbinol mit Pyrrol in Eisessig (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 522). — Krystalle (aus Eisessig). F: 155° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwerer in Methanol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$.

6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Py-Tetrahydro-papaverolin $C_{16}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 208)*. Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: LAIDLAW, *C.* **1910** II, 1673.

HO·, HO·, CH_2, CH_2, NH, CH, $CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$

6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 6.7-Dimethoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Py-Tetrahydro-papaverin $C_{20}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 209)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **83**, 616; vgl. D., FOX, *Soc.* **105**, 1640. — Das Hydrochlorid gibt mit Methylal in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad Norcoralydin (S. 256) (PICTET, CHOU, *B.* **49**, 371; P., D. R. P. 281047; *C.* **1915** I, 71; *Frdl.* **12**, 749), mit Acetal in analoger Weise α-Coralydin und β-Coralydin (S. 256, 257) (P., MALINOWSKI, *B.* **46**, 2692; P.).

$CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$, CH_2, CH_2, NH, CH, $CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[3-oxy-4-methoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-isovanillyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{20}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$, CH_2, CH_2, $N \cdot CH_3$, CH, $CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$

a) Linksdrehende Form, Laudanidin *(S. 209)*. Mikrochemischer Nachweis: VAN ITALLIE, VAN TOORENBURG, *C.* **1918** I, 1079.

b) Inaktive Form, Laudanin *(S. 209)*. Mikrochemischer Nachweis: VAN ITALLIE, VAN TOORENBURG, *C.* **1918** I, 1079.

2-Methyl-6-oxy-7-methoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-6-oxy-7-methoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Pseudolaudanin $C_{20}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, EPSTEIN, *B.* **59** [1926], 2794. — *B.* Aus Anhydro-[2-methyl-6-oxy-7-methoxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd] (S. 258) durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von etwas Platinchlorid auf dem Wasserbad (DECKER, EICHLER, *A.* **395**, 379). — Krystalle (aus Äther). F: 120—121° (SP., EP., *B.* **59**, 2799). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther (D., EI.). Löslich in verd. Natronlauge und in verd. Säuren (D., EI.). — Liefert bei der Oxydation mit Dichromat in schwach saurer Lösung Vanillinmethyläther (D., EI.). Oxydation mit Eisenchlorid in neutraler Lösung: D., EI. — Gibt mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung eine gelbgrüne Färbung, mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung, mit Eisenchlorid enthaltender konz. Schwefelsäure eine bordeauxrote Färbung (D., EI.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle (D., EI.). — Perchlorat. Nadeln. Schwer löslich (D., EI.). — $C_{20}H_{25}O_4N + HCl + SnCl_2$. Gelbliche Würfel (aus verd. Salzsäure) (D., EI.). — Pikrat $C_{20}H_{25}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 162—163° (D., EI.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol.

HO·, $CH_3 \cdot O \cdot$, CH_2, CH_2, $N \cdot CH_3$, CH, $CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Laudanosin $C_{21}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$, CH_2, CH_2, $N \cdot CH_3$, CH, $CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$

a) Rechtsdrehende Form, d-Laudanosin *(S. 210)*. Mikrochemischer Nachweis: VAN ITALLIE, VAN TOORENBURG, *C.* **1918** I, 1079.

b) Inaktive Form, N-Methyl-Py-tetrahydro-papaverin, dl-Laudanosin *(S. 210)*. *B.* Bei der Reduktion des methylschwefelsauren Salzes des N-Methyl-papaverinium-hydroxyds (S. 258) mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure, neben N-Methyl-pavin (S. 253) (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **97**, 1323). — F: 115—116° (korr.) (P., R.). — Liefert bei der Oxydation mit Mercuriacetat Veratrumaldehyd, 4.5-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd (S. 241) und 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dihydro-anthracen (GADAMER, *Ar.* **253**, 281; vgl. BHAGWAT, MOORE, PYMAN, *Soc.* **1931**, 443). — Saures Oxalat $C_{21}H_{27}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Alkohol). Krystalle mit $2^1/_2 H_2O$ (aus Wasser), die bei 80—82° (korr.) schmelzen. Schmilzt wasserfrei bei 163—165° (korr.) unter Zersetzung (P., R.).

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{15}O_4N$.

1. *2.4-Dihydro-papaverolin* $C_{16}H_{15}O_4N$, Formel I.

2.4-Dihydro-papaverin, Pavin $C_{20}H_{23}O_4N$, Formel II.

I. HO·, HO· (Ring) —CH₂—CH, C—NH; CH₂·C₆H₃(OH)₂
II. CH₃·O·, CH₃·O· (Ring) —CH₂—CH, C—NH; CH₂·C₆H₃(O·CH₃)₂

a) Inaktive Form, dl-Pavin *(S. 213)*. Zur Zerlegung in die opt.-akt. Komponenten mit Hilfe von α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure vgl. POPE, GIBSON, *Soc.* **97**, 2207. — Beim Erwärmen von dl-Pavin mit Methyljodid in Chloroform erhält man N.N-Dimethyl-pavinium-jodid, N-Methyl-pavin-hydrojodid und geringe Mengen Pavin-hydrojodid (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **97**, 1327). — $C_{20}H_{23}O_4N + HI$. Krystalle mit ca. $4H_2O$ (aus Wasser). Erweicht bei ca. 75°, schmilzt nicht unterhalb 265°; erweicht nach dem Trocknen bei ca. 195° (korr.), ohne zu schmelzen (PY., R.). — Salz der α-Brom-[dl-campher]-π-sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{15}O_4BrS + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 248—250° (Po., G.). Sehr leicht löslich in Wasser.

b) Rechtsdrehende Form, d-Pavin. Krystalle (aus Benzol). F: 224° (POPE, GIBSON, *Soc.* **97**, 2209). $[\alpha]_D^{20}$: +150,3° (Chloroform; c = 1); Rotationsdispersion: P., G. — d-Tartrat $2C_{20}H_{23}O_4N + C_4H_6O_6 + 6(?)H_2O$. Krystallpulver (aus Aceton + Äther). F: 156—158° (Zers.) (P., G., *Soc.* **97**, 2217). Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +157,5° (Wasser; c = ca. 1; bezogen auf bei 105° getrocknetes Salz). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{16}O_4S$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Benzol und Äther (P., G., *Soc.* **97**, 2211). $[\alpha]_D^{11}$: +125,4° (Wasser; c = 0,5). Rotationsdispersion: P., G. — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln. $[\alpha]_D^{20}$: +109,6° (Wasser; c = 0,6) (P., G., *Soc.* **97**, 2212). — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 290—300° (P., G., *Soc.* **97**, 2209).

c) Linksdrehende Form, l-Pavin *(S. 213)*. Krystalle (aus Benzol). F: 224° (POPE, GIBSON, *Soc.* **97**, 2209). $[\alpha]_D^{20}$: —150,8° (Chloroform; c = 1). Rotationsdispersion: P., G. — d-Tartrat $2C_{20}H_{23}O_4N + C_4H_6O_6 + H_2O$ (bei 105°). Krystallpulver (aus Aceton + Äther). F: 156—158° (Zers.) (P., G., *Soc.* **97**, 2217). Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —150,5° (Wasser; c = 1,4). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln (P., G., *Soc.* **97**, 2212). $[\alpha]_D^{20}$: —109,3° (Wasser; c = 0,6). Rotationsdispersion: P., G. — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{16}O_4S$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Benzol und Äther (P., G., *Soc.* **97**, 2211). $[\alpha]_D^{11}$: —125,9° (Wasser; c = 0,6). Rotationsdispersion: P., G.

N-Methyl-pavin $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion des methylschwefelsauren Salzes des N-Methyl-papaveriniumhydroxyds (S. 258) mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure, neben dl-Laudanosin (S. 252) (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **97**, 1324). Das Hydrojodid entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von dl-Pavin mit Methyljodid in Chloroform (P., R., *Soc.* **97**, 1327). — Prismen mit $1^1/_2$—$2^1/_2H_2O$. Erweicht bei ca. 80°. Wasserfreie Prismen (aus Benzol oder Äther). F: 140—141° (korr.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelbgrün. — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$. Prismen mit $8H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt zwischen 65° und 81°. Verliert beim Trocknen zuerst im Vakuum, dann bei 100° $7^1/_2H_2O$. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{21}H_{25}O_4N + HI$. Prismen mit $6H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei allmählich oberhalb 185—195°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl + AuCl_3$. Terrakottafarbige Nadeln mit $1C_2H_6O$ (aus Aceton + absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 198° (korr.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aceton. — Pikrat $C_{21}H_{25}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 219° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

CH₃·O·, CH₃·O· (Ring) —CH₂—CH, C—N·CH₃; CH₂·C₆H₃(O·CH₃)₂

N-Methyl-pavin-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-paviniumhydroxyd $C_{22}H_{29}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-pavin und Methyljodid in Methanol (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **97**, 1326) oder neben anderen Produkten beim Erwärmen von dl-Pavin mit Methyljodid in Chloroform (P., R., *Soc.* **97**, 1327). — Prismen mit wechselnden Mengen Krystallwasser. F: ca. 100° (Aufschäumen) (P., R.). Sehr leicht löslich in Wasser; die wäßr.

CH₃·O·, CH₃·O· (Ring) —CH₂—CH, C—N(CH₃)₂·OH; CH₂·C₆H₃(O·CH₃)₂

Lösung ist stark alkalisch (P., R.). — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht N-Methyl-pavinmethin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 346) (P., *Soc.* **107**, 181). — Chlorid $C_{22}H_{28}O_4N\cdot Cl$. Prismen mit $7H_2O$ (aus Wasser). Verliert bei 100° $6^1/_2H_2O$ und sintert dann bei 150—170° unter Aufschäumen (P., R.). — Jodid $C_{22}H_{28}O_4N\cdot I$. Stäbchen mit $2H_2O$ (aus Methanol); zersetzt sich bei ca. 280° (korr.). Prismen mit $4H_2O$ (aus Wasser). Schäumt bei 118—119° (korr.) auf (P., R.). Das bei 100° getrocknete Salz beginnt bei ca. 165° zu sintern und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Schwer löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol.

2. ***2.3.5.6-Tetraoxy-noraporphin*** $C_{16}H_{15}O_4N$, Formel I.

2.6-Dioxy-3.5-dimethoxy-aporphin, Boldin $C_{19}H_{21}O_4N$, Formel II *(S. 214)*. Mikrochemischer Nachweis: BOLLAND, *M.* **32**, 124.

2.3.5.6-Tetramethoxy-aporphin, Glaucin $C_{21}H_{25}O_4N$, Formel III.

I. (HO·, HO·, CH_2, CH_2, CH, NH, CH_2, HO·, OH) II. (HO·, $CH_3\cdot O\cdot$, CH_2, CH_2, CH, $N\cdot CH_3$, CH_2, $CH_3\cdot O\cdot$, OH) III. ($CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O\cdot$, CH_2, CH_2, CH, $N\cdot CH_3$, CH_2, $CH_3\cdot O\cdot$, $O\cdot CH_3$)

a) Rechtsdrehende Form, d-Glaucin *(S. 214)*. *V.* Im Kraut von Corydalis cava (GADAMER, *Ar.* **249**, 225). — *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Hilfe von Weinsäure (G., *Ar.* **249**, 691). — $[\alpha]_D$: +115° (Alkohol; c = 3). — Farbreaktionen: G. — Saures l-Tartrat. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. $[\alpha]_D$: +33° (Wasser; c = 2).

b) Linksdrehende Form, l-Glaucin. *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Hilfe von Weinsäure (GADAMER, *Ar.* **249**, 691). — F: 119—120°. $[\alpha]_D$: —115° (Alkohol; c = 3). — Saures d-Tartrat. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. $[\alpha]_D$: —33° (Wasser; c = 2).

c) Inaktive Form, dl-Glaucin *(S. 215)*. Läßt sich mit Hilfe von Weinsäure in die opt.-akt. Komponenten zerlegen (GADAMER, *Ar.* **249**, 691).

17-Methyl-2.3.5.6-tetramethoxy-aporphiniumhydroxyd, dl-Glaucin-hydroxymethylat $C_{22}H_{29}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{16}H_{10}(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Das Jodid entsteht aus dl-Glaucin und Methyljodid (GADAMER, *Ar.* **249**, 694). — Jodid. Krystalle. F: 224—226° (korr.).

3. ***3.4.5.6-Tetraoxy-noraporphin*** $C_{16}H_{15}O_4N$, Formel IV.

4.5-Dioxy-3.6-dimethoxy-aporphin, Corytuberin $C_{19}H_{21}O_4N$, Formel V *(S. 215)*.

IV. (HO·, HO·, CH_2, CH_2, CH, NH, CH_2, HO·, HO·) V. ($CH_3\cdot O\cdot$, HO·, CH_2, CH_2, CH, $N\cdot CH_3$, CH_2, HO·, $CH_3\cdot O$)

Über Schwefelsäure getrocknetes Corytuberin zieht an der Luft rasch 1 Mol Wasser wieder an (GADAMER, *Ar.* **249**, 649). — Liefert bei der Behandlung mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung ein Gemisch der methylschwefelsauren Salze des d-Corydin-hydroxymethylats, Isocorydin-hydroxymethylats und Corytuberin-hydroxymethylats, in wäßriger schwach saurer oder alkalischer Lösung das methylschwefelsaure Salz des Corytuberin-dimethyläther-hydroxymethylats (S. 256) (G., *Ar.* **249**, 656, 663). Bei der Einw. von Diazomethan in Äther erhält man d-Corydin, Isocorydin und andere Produkte (G., *Ar.* **249**, 658). Corytuberin-dimethyläther (S. 255) erhält man, wenn man eine Suspension von Corytuberin in Diisoamyläther mit N-Nitroso-N-methyl-urethan und methylalkoholischer Kalilauge versetzt (G., *Ar.* **249**, 661). Corytuberin liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Gegenwart von Äther O.O-Dibenzoyl-corytuberin und O-Monobenzoyl-corytuberin; beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad entsteht O.O-Dibenzoyl-corytuberin, beim Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid „Tribenzoylcorytuberin"[1]) (vgl. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 347) (G., *Ar.* **249**, 651, 654).

[1]) Dem „Tribenzoylcorytuberin" kommt auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienenen Arbeit von SPÄTH, BERGER (*B.* **64**, 2038), die im Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 347 noch nicht berücksichtigt ist, die Konstitution des 3.6-Dimethoxy-4.5-dibenzoyloxy-1-[β-(methyl-benzoyl-amino)-äthyl]-phenanthrens zu.

5-Oxy-3.4.6-trimethoxy-aporphin, Corydin $C_{20}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

a) Rechtsdrehende Form, d-Corydin *(S. 215)*. *B.* Aus Corytuberin durch Behandeln mit Diazomethan in Äther, neben Isocorydin und anderen Produkten (GADAMER, *Ar.* **249**, 659). Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Weinsäure (G., *Ar.* **249**, 679). — Krystallisiert aus Alkohol mit $^1/_2$ Mol Krystallalkohol, der erst beim Erhitzen im Vakuum völlig entweicht. Sowohl das alkoholhaltige wie das alkoholfreie Corydin krystallisiert tetragonal-trapezoedrisch (BLASS, *Ar.* **249**, 672; *Z. Kr.* **48**, 26; RICHARZ, *Ar.* **249**, 673). Schmilzt alkoholfrei bei 149° (G., *Ar.* **249**, 672). Drehungsvermögen der Krystalle: BLASS. $[\alpha]_D^{20}$: +205° (Chloroform; c = 1,6) (G.). — Das Hydrochlorid gibt beim Erwärmen mit alkoholisch-wäßriger Jod-Lösung Dehydrocorydinjodid (gelbe Krystalle), das bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure dl-Corydin liefert (G., *Ar.* **249**, 678). Liefert mit Methyljodid in Aceton d-Corydin-jodmethylat (G.). — Farbreaktionen: G., *Ar.* **249**, 674.

b) Linksdrehende Form, l-Corydin. *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Hilfe von Weinsäure (GADAMER, *Ar.* **249**, 680). — $[\alpha]_D^{20}$: —206° (Chloroform; c = 1,6).

c) Inaktive Form, dl-Corydin. *B.* Durch Reduktion des aus d-Corydin durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Jod-Lösung erhaltenen Dehydrocorydinjodids mit Zink und verd. Schwefelsäure (GADAMER, *Ar.* **249**, 679). — Krystalle. F: 165—167°. Ist in Äther schwerer löslich als die opt.-akt. Formen. — Läßt sich mit Hilfe von Weinsäure in die opt.-akt. Komponenten zerlegen; das saure d-Tartrat des l-Corydins ist in Wasser schwerer löslich als das saure d-Tartrat des d-Corydins.

4-Oxy-3.5.6-trimethoxy-aporphin, Isocorydin $C_{20}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **249**, 507, 671; SPÄTH, BERGER, *B.* **64** [1931], 2041. — *B.* Aus Corytuberin durch Behandeln mit Diazomethan in Äther, neben d-Corydin und anderen Produkten (GADAMER, *Ar.* **249**, 659). — Tafeln. F: 185° (G., *Ar.* **249**, 660, 674). Schwerer löslich in Äther als d-Corydin. $[\alpha]_D^{20}$: +195° (Chloroform; c = 1,6). — Wird durch alkoh. Jod-Lösung teilweise zu einem grünen Produkt oxydiert (G., *Ar.* **249**, 675). Gibt mit Methyljodid in Aceton Isocorydin-jodmethylat. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos, die Lösung in konz. Salpetersäure rotbraun (G., *Ar.* **249**, 674). Weitere Farbreaktionen: G. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser.

3.4.5.6-Tetramethoxy-aporphin, Corytuberin-dimethyläther $C_{21}H_{25}O_4N = CH_3\cdot NC_{16}H_{10}(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Corytuberin durch Versetzen einer Suspension in Diisoamyläther mit N-Nitroso-N-methyl-urethan und methylalkoholischer Kalilauge (GADAMER, *Ar.* **249**, 661). — Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird allmählich rötlich. Löst sich in konz. Salpetersäure mit blutroter Farbe. Weitere Farbreaktionen: G., *Ar.* **249**, 662. — Hydrobromid. Krystalle. — Saures l-Tartrat. Nadeln. F: 219—224° (Zers.). Sehr schwer löslich. $[\alpha]_D^{20}$: +150° (Wasser; c = 0,8).

3.6-Dimethoxy-4.5-diacetoxy-aporphin, O.O-Diacetyl-corytuberin $C_{23}H_{25}O_6N = CH_3\cdot NC_{16}H_{10}(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 216)*. Vgl. dazu GADAMER, *Ar.* **249**, 642.

4-Oxy-3.6-dimethoxy-5-benzoyloxy-aporphin, O-Monobenzoyl-corytuberin $C_{26}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **249**, 653. — *B.* Neben O.O-Dibenzoyl-corytuberin bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Corytuberin in Natronlauge bei Gegenwart von Äther (GADAMER, *Ar.* **249**, 651). — Krystalle (aus Äther). F: 211—214°. $[\alpha]_D^{20}$: +151,5° (Chloroform; c = 1). Löslich in Natronlauge. — Farbreaktionen: G.

3.6-Dimethoxy-4.5-dibenzoyloxy-aporphin, O.O-Dibenzoyl-corytuberin $C_{33}H_{29}O_6N = CH_3\cdot NC_{16}H_{10}(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Corytuberin und überschüssigem Benzoylchlorid in Natronlauge bei Gegenwart von Äther oder beim Erhitzen von Corytuberin und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (GADAMER, *Ar.* **249**, 651, 654). — Amorph. F: ca. 135° bis 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. $[\alpha]_D^{20}$: +133° (Chloroform; c = 1). Unlöslich in Natronlauge. — Hydrochlorid. Krystalle. Die wäßr. Lösung ist kolloidal (?).

17-Methyl-5-oxy-3.4.6-trimethoxy-aporphiniumhydroxyd, d-Corydin-hydroxymethylat $C_{21}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{16}H_{10}(OH)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht neben anderen Produkten aus Corytuberin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (GADAMER, *Ar.* **249**, 656). Das Jodid entsteht aus d-Corydin und Methyljodid in Aceton (G., *Ar.* **249**, 678). — Jodid $C_{21}H_{26}O_4N\cdot I + 1^1/_2 H_2O$. F: 190—191° bezw. oberhalb 200°. $[\alpha]_D^{20}$: +157° bezw. +155° (50%ig. Alkohol;

c = 1). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Die wäßr. Lösung fluoresciert auf Zusatz von Ammoniak blauviolett.

17-Methyl-4-oxy-3.5.6-trimethoxy-aporphiniumhydroxyd, Isocorydin-hydroxymethylat $C_{21}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{16}H_{10}(OH)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht neben anderen Produkten aus Corytuberin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (GADAMER, *Ar.* **249**, 656). Das Jodid entsteht aus Isocorydin und Methyljodid in Aceton (G., *Ar.* **249**, 678). — Jodid $C_{21}H_{26}O_4N\cdot I$. Krystalle. F: 213—214° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +143° (50%ig. Alkohol; c = 1). Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. Die wäßr. Lösung fluoresciert auf Zusatz von Ammoniak schwach grünlich.

17-Methyl-3.4.5.6-tetramethoxy-aporphiniumhydroxyd, Corytuberin-dimethyläther-hydroxymethylat $C_{22}H_{29}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{16}H_{10}(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Behandlung von Corytuberin mit Dimethylsulfat in wäßriger schwach saurer oder alkalischer Lösung (GADAMER, *Ar.* **249**, 663). — Beim Kochen des methylschwefelsauren Salzes mit verd. Natronlauge entsteht ein Gemisch von linksdrehendem 10-Dimethylamino-3.4.5.6-tetramethoxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthren (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 347) mit inakt. Produkten (G., *Ar.* **249**, 664; **253**, 269). — Chlorid $C_{22}H_{28}O_4N\cdot Cl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 234—237° (G., *Ar.* **249**, 664). Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +197° (Wasser; c = 1). — $C_{22}H_{28}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Rote Krystalle. Sintert bei 93°, schmilzt bei 160° unter Aufschäumen (G., *Ar.* **249**, 664).

2. 2.3.12.13-Tetraoxy-berbin $C_{17}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

HO· HO· CH₂ CH₂ CH N CH₂ H₂C ·OH OH

2.3.12.13-Tetramethoxy-berbin, Norcoralydin $C_{21}H_{25}O_4N = NC_{17}H_{13}(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Py-Tetrahydro-papaverin-hydrochlorid (S. 252) und Methylal in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, CHOU, *B.* **49**, 371; P., D. R. P. 281047; *C.* **1915** I, 71; *Frdl.* **12**, 749). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157—158° (P., CH.; P.). Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, sehr leicht in Chloroform (P., CH.). — Die trockne Base sowie die neutralen wäßrigen Lösungen ihrer Salze färben sich an der Luft gelb (P., CH.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Metahemipinsäure (Ergw. Bd. X, S. 276) (P., CH.). Beim Erwärmen mit alkoh. Jod-Lösung im Rohr auf 100° entsteht das Jodid des Dehydronorcoralydins (S. 260) (P., CH.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen braunrot (P., CH.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Salzsäure). F: 213° (P., CH.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Gelb. F: 158° (P., CH.). — Chloroplatinat. Orangerote Prismen (aus Alkohol). Schwärzt sich beim Erhitzen, schmilzt bei ca. 231° (P., CH.). Fast unlöslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (P., CH.). Färbt sich an der Luft rot. Schwer löslich in Wasser.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{18}H_{19}O_4N$.

1. *2.3.12.13-Tetraoxy-9-methyl-berbin* $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

HO· HO· CH₂ CH₂ CH N CH · CH₃ H₂C ·OH OH

2.3.12.13-Tetramethoxy-9-methyl-berbin, Coralydin $C_{22}H_{27}O_4N = NC_{17}H_{12}(CH_3)(O\cdot CH_3)_4$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen, die als α-Coralydin und β-Coralydin bezeichnet werden; vgl. PICTET, MALINOWSKI, *B.* **46**, 2689; P., CHOU, *B.* **49**, 370.

a) α-Coralydin. *B.* Aus Py-Tetrahydro-papaverin-hydrochlorid (S. 252) und Acetal in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad, neben geringen Mengen β-Coralydin (PICTET, MALINOWSKI, *B.* **46**, 2693; P., D. R. P. 281047; *C.* **1915** I, 71; *Frdl.* **12**, 749). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148° (P., M.; P.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr leicht in Chloroform, unlöslich in Wasser (P., M.). Läßt sich weder mit Chinasäure noch mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in die opt.-akt. Komponenten spalten (P., M.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Metahemipinsäure (P., M.). Gibt bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung Dehydrocoralydin (S. 261) (P., M.). — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen grün (P., M.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 254° (P., M.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Sulfat. Krystalle (aus Wasser). F: 210° (P., M.). — Nitrat. Krystalle (aus Wasser). F: 242° (P., M.). — Chloroaurat. Rote Krystalle (aus Methanol). F: 154° (P., M.). — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 246—247° (P., M.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134° (P., M.).

b) β-Coralydin. *B.* In geringer Menge aus Py-Tetrahydro-papaverin-hydrochlorid und Acetal in verd. Salzsäure, neben α-Coralydin (PICTET, MALINOWSKI, *B.* **46**, 2692). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Jod-Lösung Dehydrocoralydin (S. 261). Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen grün. — Hydrochlorid. Löslich in kaltem Wasser.

2. ***2.3.11.12-Tetraoxy-16-methyl-berbin, Apocorydalin*** $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

HO·, HO·, CH₂, CH₂, N, CH, CH₂, CH₃·HC, ·OH, ·OH

2.3.11.12-Tetramethoxy-16-methyl-berbin, Corydalin und Mesocorydalin $C_{22}H_{27}O_4N = NC_{17}H_{12}(CH_3)(O\cdot CH_3)_4$.

a) Rechtsdrehendes Corydalin, d-Corydalin *(S. 217).* Ist tribolumineseent (VAN ECK, *C.* **1911** II, 343; LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 160). — Liefert bei der Oxydation mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung Dehydrocorydalin (S. 261) (GADAMER, *Ar.* **253**, 279; L., *Ar.* **256**, 168); Geschwindigkeit dieser Reaktion: L., *Ar.* **256**, 164. — Mikrochemischer Nachweis: BOLLAND, *M.* **32**, 125.

b) Inakt. Corydalin, dl-Corydalin *(S. 218).* *B.* Zur Bildung aus Dehydrocorydalin durch Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure vgl. GADAMER, *Ar.* **254**, 300; LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 170. Aus Dehydrocorydalin durch Reduktion mit platiniertem Zink und verd. Schwefelsäure (G., *Ar.* **254**, 299), mit Wasserstoff in Gegenwart von auf Kohle niedergeschlagenem Palladium (L., *Ar.* **256**, 166). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Mercuriacetat in essigsaurer Lösung: L., *Ar.* **256**, 166.

c) d-Mesocorydalin *(S. 218).* Prismen (aus Äther). F: 155—156° (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 173). $[\alpha]_D$: +180° (Chloroform; c = 3). — Geht beim Eintragen in konz. Schwefelsäure in d-Mesocorydalinsulfonsäure (Syst. No. 3380) über. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D$: +141,5°. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als das Salz des l-Mesocorydalins.

d) l-Mesocorydalin *(S. 218).* Prismen (aus Äther). F: 155—156° (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 173). $[\alpha]_D$: —181° (Chloroform; c = 3). — Geht beim Eintragen in konz. Schwefelsäure in l-Mesocorydalinsulfonsäure über. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). $[\alpha]_D$: —48°. In Wasser und Alkohol leichter löslich als das Salz des d-Mesocorydalins.

e) Inakt. Mesocorydalin, dl-Mesocorydalin *(S. 218).* *B.* Zur Bildung aus Dehydrocorydalin durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol vgl. LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 170. — Geschwindigkeit der Oxydation durch Mercuriacetat in essigsaurer Lösung: L., *Ar.* **256**, 167. Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure dl-Mesocorydalinsulfonsäure (GADAMER, *Ar.* **254**, 303). — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl + H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 247—248° (G.). — Sulfat. Krystalle (aus Wasser) (G.). — Nitrat. Krystalle. F: 207—208° (Zers.) (G.). — Chloroaurat. Rotgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191—192° (Zers.) (G.). Sehr schwer löslich in Wasser.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_4N$.

1. ***6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-benzyl]-isochinolin, Papaverolin*** $C_{16}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

HO·, HO·, N, CH₂·C₆H₃(OH)₂

6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, 6.7-Dimethoxy-1-veratryl-isochinolin, Papaverolin-tetramethyläther, Papaverin $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 220).* Über das *Vorkommen* in Papaver somniferum L. (Opiumpflanze) vgl. KERBOSCH, *Ar.* **248**, 536. — Kondensation von übersättigtem Dampf: STARINKEWITSCH, TAMMANN, *Ph. Ch.* **85**, 575. Optische Eigenschaften der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc.* **38**, 1655. 100 Tle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 20° 0,518 Tle. Papaverin (GORI, *C.* **1914** I, 1378). Bei 20° lösen 100 Tle. Diäthylamin 0,4, 100 Tle. Anilin 29, 100 Tle. Piperidin 1, 100 Tle. Pyridin 8 Tle. Papaverin (SCHOLTZ, *Ar.* **250**, 423). — Wird durch Mercuriacetat in essigsaurer Lösung zu Papaverinol (S. 259) oxydiert (GADAMER, *Ar.* **253**, 284). Liefert mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure

CH₃·O·, CH₃·O·, N, CH₂·C₆H₃(O·CH₃)₂

Bis - [6.7 - dimethoxy - 1 - (3.4 - dimethoxy - benzyl) - isochinolyl - (5)] - methan [1]) (FREUND, FLEISCHER, *B.* 48, 408). Gibt mit Opiansäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-5-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-isochinolin [1]) (Syst. No. 4300) (FR., FL., *B.* 48, 407). — Zur physiologischen Wirkung vgl. MEISSNER, *Bio. Z.* 54, 426; TRENDELENBURG, *Ar. Pth.* 81, 118. Verhalten im tierischen Organismus: ZAHN, *Bio. Z.* 68, 444. — Gibt mit Alkohol + konz. Schwefelsäure auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid-Lösung eine helle gelbgrüne Färbung, die bald gelb wird (PICTET, KRAMERS, *B.* 43, 1335). Farbreaktion mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure: WASICKY, *Fr.* 54, 394. Mikrochemischer Nachweis mit Natriumperchlorat: DENIGÈS, *C.* 1917 II, 648; mit Zinkchloridjodid: TUNMANN, *C.* 1917 I, 701. Zum Nachweis neben den anderen Opiumalkaloiden vgl. KERBOSCH, *Ar.* 248, 541. Bestimmung durch konduktometrische Titration: DUTOIT, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* 14, 359. Bestimmung durch Verseifen mit Jodwasserstoffsäure und Auffangen des entstandenen Methyljodids in alkoh. Silbernitrat-Lösung: GSELL, MARSCHALKÓ, *Fr.* 53, 677. — $C_{20}H_{21}O_4N + HCl$. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 511. — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HBr + ZnCl_2$ oder $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + ZnBr_2$. Gelbliche Krystalle. F: 177° (DUBSKY, *J. pr.* [2] 90, 115). — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HBr + CdCl_2$ oder $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + CdBr_2$. Wasserhaltiges(?) Krystallpulver. Färbt sich oberhalb 100° gelb; F: 185° (D., *J. pr.* [2] 90, 112). 10 cm³ gesättigte alkoholische Lösung enthalten bei Zimmertemperatur 0,003 g Salz. — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HI + CdCl_2$ oder $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + CdI_2$. Blättchen. F: 176° (D.). 10 cm³ gesättigte alkoholische Lösung enthalten bei Zimmertemperatur 0,004 g Salz. — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HI + CdBr_2$ oder $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HBr + CdI_2$. Krystallpulver. F: 188° (D.). — Saures Oxalat $C_{20}H_{21}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 196° (Aufschäumen) (PICTET, KRAMERS, *B.* 43, 1330). Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in heißem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

Anhydro - [2 - methyl - 6 - oxy - 7 - methoxy - 1 - veratryl - isochinoliniumhydroxyd] „**N-Methyl-norpapaverinium-phenolbetain**" $C_{20}H_{21}O_4N$, Formel I bezw. II *(S. 224)*.

I. $CH_3 \cdot O$, $O\cdot$, $N^+ \cdot CH_3$, $CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ — II. $CH_3 \cdot O$, $O:$, $N \cdot CH_3$, $CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$

10 cm³ Alkohol lösen bei 20° 0,13 g wasserfreies Betain (DECKER, EICHLER, *A.* 395, 378). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure in Gegenwart von etwas Platinchlorid Pseudolaudanin (S. 252).

Papaverin - hydroxymethylat, N - Methyl - papaveriniumhydroxyd $C_{21}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel *(S. 224)*. Bei der Reduktion des methylschwefelsauren Salzes mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man dl-Laudanosin (S. 252) und N-Methyl-pavin (S. 253) (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* 97, 1323).

($CH_3 \cdot O$, $CH_3 \cdot O$, $N(CH_3) \cdot OH$, $CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$)

6.7 - Dimethoxy - 1 - [6-nitro - 3.4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, Nitropapaverin $C_{20}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 228)*. Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu (nicht näher beschriebenem) Aminotetrahydropapaverin und Kondensation dieses Amins mit Acetal: PICTET, D. R. P. 281047; *C.* 1915 I, 71; *Frdl.* 12, 750; vgl. a. P., MALINOWSKI, *B.* 46, 2692.

($CH_3 \cdot O$, $CH_3 \cdot O$, N, $CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$)

2. ***6.7 - Dioxy - 1 - [3.4 - dioxy - benzal] - 1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{16}H_{13}O_4N$, Formel III.

N-Methyl-isopapaverin $C_{21}H_{23}O_4N$, Formel IV *(S. 229)*. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid ein quaternäres Jodid, das nach Überführung in die Base und Oxydation mit

III. HO, HO, NH, $CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ — IV. $CH_3 \cdot O$, $CH_3 \cdot O$, $N \cdot CH_3$, $CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$

Kaliumpermanganat Acetoveratron und 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1) gibt (HAMILTON, ROBINSON, *Soc.* 109, 1036).

---

[1]) Diese Formel erscheint im Hinblick auf die Arbeit von SPÄTH, POLGAR (*B.* 59 [1926] 2788) unsicher.

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$.

2.3.12.13-Tetraoxy-9-phenyl-berbin $C_{23}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

2.3.12.13-Tetramethoxy-9-phenyl-berbin $C_{27}H_{29}O_4N = NC_{17}H_{13}(C_6H_5)(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Py-Tetrahydro-papaverin und Benzaldiäthyläther in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, D. R. P. 281047; *C.* **1915** I, 71; *Frdl.* **12**, 749). — F: 260—262°. — Hydrochlorid. F: 304—306° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

E. Pentaoxy-Verbindungen.

1. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_5N$.

6.7-Dioxy-1-[2.4.5-trioxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{16}H_{17}O_5N$, Formel I.

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[2-oxy-4.5-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Oxylaudanosin $C_{21}H_{27}O_5N$, Formel II.

a) Rechtsdrehende Form, d-Oxylaudanosin. *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit d-Weinsäure (GADAMER, *Ar.* **249**, 696). — Nadeln (aus Äther). F: 188—190,5°. Leichter löslich in Alkohol und Äther als die inakt. Form. $[\alpha]_D$: ca. +50° (Chloroform; c = 1). — Saures d-Tartrat. Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

b) Linksdrehende Form, l-Oxylaudanosin. *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit l-Weinsäure (GADAMER, *Ar.* **249**, 696). — Nadeln (aus Äther). F: 188—190,5°. In Alkohol und Äther leichter löslich als die inakt. Form. $[\alpha]_D$: ca. —50° (Chloroform; c = 1). — Saures l-Tartrat. Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

c) Inaktive Form, dl-Oxylaudanosin. *B.* Aus Aminolaudanosin (Syst. No. 3426) durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Zersetzen des Diazoniumsalzes mit Kupferpulver, neben anderen Produkten (GADAMER, *Ar.* **249**, 687, 695). — Tafeln (aus Äther). Beginnt bei 175—180° sich zu schwärzen; F: 189—190,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther; löslich in Natronlauge. — Wird durch konz. Schwefelsäure zuerst gelbrötlich, dann meergrün, endlich schwach blau gefärbt. Weitere Farbreaktionen: G. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig grünviolette Färbung, die auf Zusatz von Alkohol in Grün umschlägt. — Saures d-Tartrat. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

2. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$.

1. **6.7-Dioxy-1-[3.4.α-trioxy-benzyl]-isochinolin** $C_{16}H_{13}O_5N$, Formel III.

6.7-Dimethoxy-1-[α-oxy-3.4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, Papaverinol $C_{20}H_{21}O_5N$, Formel IV *(S. 232)*. *B.* Durch Oxydation von Papaverin mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung (GADAMER, *Ar.* **253**, 284).

2. Pentaoxy-Verbindungen $C_{17}H_{15}O_5N$.

1. ***2.3.9.11.12-Pentaoxy-16.17-didehydro-berbin*** bezw. ***2.3.11.12-Tetraoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd*** bezw. ***6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{17}H_{15}O_5N$, Formel I bezw. II bezw. III.

I. II. III.

3-Oxy-2.11.12-trimethoxy-8.9.16.17-tetradehydroberberiniumhydroxyd $C_{20}H_{21}O_5N$, Formel IV, bezw. desmotrope Formen (vgl. oben). **Jatrorrhizin** *(S. 233)*. Physiologische Wirkung: BIBERFELD, *C.* **1910** I, 2126. — Mikrochemischer Nachweis: TUNMANN, *P. C. H.* **55**, 780; GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 228.

IV. V.

2.3.11.12-Tetramethoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd $C_{21}H_{23}O_5N$, Formel V, bezw. desmotrope Formen (vgl. oben), **Palmatin** *(S. 233)*. Bei der Oxydation des Nitrats mit Kaliumpermanganat in wäßr. Kaliumcarbonat-Lösung entstehen Corydaldin (Syst. No. 3240) und Hemipinsäure (Ergw. Bd. X, S. 274) (FEIST, SANDSTEDE, *Ar.* **256**, 18). Das Nitrat liefert in Gegenwart von Natronlauge mit Chloroform die Verbindung $C_{22}H_{22}O_4NCl_3$, mit Aceton die Verbindung $C_{24}H_{27}O_5N$ (s. u.) (F., S.). — Physiologische Wirkung: BIBERFELD, *C.* **1910** I, 2126. — Mikrochemischer Nachweis: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 230. — Chlorid $C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl+3H_2O$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 205° (Zers.) (F., S., *Ar.* **256**, 12). Löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Jodid $C_{21}H_{22}O_4N\cdot I+2H_2O$. Goldgelbe, stark bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). F: 240° (Zers.) (F., S.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Sulfat $(C_{21}H_{22}O_4N)_2SO_4+5H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 250° (F., S.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser. — Nitrat $C_{21}H_{22}O_4N\cdot NO_3+2H_2O$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 239° (F., S.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — $C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl+AuCl_3$. Zimtbraunes Krystallpulver (F., S.). Etwas löslich in Alkohol unter teilweiser Zersetzung. — $2C_{21}H_{22}O_4N\cdot Cl+PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 236° (F., S.). Sehr schwer löslich.

Verbindung $C_{22}H_{22}O_4NCl_3$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von Palmatin-nitrat in wenig Wasser mit Chloroform und Natronlauge (FEIST, SANDSTEDE, *Ar.* **256**, 16). — Graugelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 189°.

Verbindung $C_{24}H_{27}O_5N$. *B.* Aus Palmatin-nitrat und Aceton in Gegenwart von Natronlauge (FEIST, SANDSTEDE, *Ar.* **256**, 17). — Rotbraune Krystalle. F: 143°.

2. ***2.3.9.12.13-Pentaoxy-16.17-didehydro-berbin*** bezw. ***2.3.12.13-Tetraoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd*** bezw. ***6.7-Dioxy-1-[4.5-dioxy-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{17}H_{15}O_5N$, Formel VI bezw. VII bezw. VIII.

VI. VII. VIII.

2.3.12.13-Tetramethoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd $C_{21}H_{23}O_5N$, Formel IX, bezw. desmotrope Formen (vgl. oben), **Dehydronorcoralydin**. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Norcoralydin (S. 256) mit alkoh. Jod-Lösung im Rohr auf 100° (PICTET, CHOU, *B.* **49**, 373). — Bei Einw. von Silberoxyd auf die wäßr. Lösung des Chlorids und Eindampfen der entstandenen Flüssigkeit erhält man eine bei ca. 175° schmelzende

IX.

Verbindung. Bei der Einw. von wäßr. Kalilauge auf das Chlorid oder Nitrat erhält man neben einer bei ca. 195° schmelzenden Base (Hydrochlorid: gelbe Nadeln, F: 212°) eine Lösung, die beim Ansäuern „Oxydehydronorcoralydin" (Syst. No. 3241) liefert. Das Nitrat gibt mit Chloroform in Gegenwart von Kalilauge eine bei 215° schmelzende Verbindung, mit Aceton in Gegenwart von Kalilauge eine bei 150° schmelzende Verbindung. Das Jodid gibt mit Methylmagnesiumjodid eine bei ca. 180° schmelzende Base, die bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung das Jodid des Dehydrocoralydins (s. u.) liefert. — Chlorid. Gelbe Nadeln. F: 220°. — Jodid $C_{21}H_{22}O_4N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus 40%iger Essigsäure). F: 252,5°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure. — Nitrat $C_{21}H_{22}O_4N\cdot NO_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 261°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 255°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

3. Pentaoxy-Verbindungen $C_{18}H_{17}O_5N$.

1. ***2.3.9.12.13-Pentaoxy-9-methyl-16.17-didehydro-berbin*** bezw. ***2.3.12.13-Tetraoxy-9-methyl-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd*** bezw. ***6.7-Dioxy-1-[4.5-dioxy-2-acetyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{17}O_5N$, Formel I bezw. II bezw. III.

HO· CH₂ CH₂ / HO· C N C(CH₃)·OH / HC / ·OH / OH — I.
HO· CH₂ CH₂ / HO· C N<OH / C·CH₃ / HC / ·OH / OH — II.
HO· CH₂ CH₂ / HO· C NH / CO·CH₃ / HC / ·OH / OH — III.

2.3.12.13-Tetramethoxy-9-methyl-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd $C_{22}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (vgl. oben), **Dehydrocoralydin.** *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von α-Coralydin oder β-Coralydin mit alkoh. Jod-Lösung im Rohr auf 100° und Behandeln des entstandenen Perjodids mit schwefliger Säure (PICTET, MALINOWSKI, *B.* **46**, 2694, 2697). Das Jodid erhält man aus Dehydronorcoralydinjodid durch Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Behandeln der bei ca. 180° schmelzenden Base mit alkoh. Jod-Lösung im Rohr bei 100° (PICTET, CHOU, *B.* **49**, 375). — Chlorid. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 230° (P., M.). — Jodid. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 263° (P., M.; P., CH.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. — Nitrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 277—278° (P., M.). — Chloroaurat. Gelbbraune Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 252° (Zers.) (P., M.).

CH₃·O· CH₂ CH₂ / CH₃·O· C N<OH / C·CH₃ / HC / ·O·CH₃ / O·CH₃

2. ***2.3.9.11.12-Pentaoxy-16-methyl-16.17-didehydro-berbin*** bezw. ***2.3.11.12-Tetraoxy-16-methyl-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd*** bezw. ***6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-α-methyl-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{18}H_{17}O_5N$, Formel IV bezw. V bezw. VI.

HO· CH₂ CH₂ / HO· C N / CH·OH / CH₃·C / ·OH / ·OH — IV.
HO· CH₂ CH₂ / HO· C N<OH / CH / CH₃·C / ·OH / ·OH — V.
HO· CH₂ CH₂ / HO· C NH / CHO / CH₃·C / ·OH / ·OH — VI.

2.3.11.12-Tetramethoxy-16-methyl-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd $C_{22}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (vgl. oben), **Dehydrocorydalin** *(S. 235)*. *B.* Aus d-Corydalin (S. 257) durch Oxydation mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 168; vgl. GADAMER, *Ar.* **253**, 279). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von auf Kohle niedergeschlagenem Palladium (L., *Ar.* **256**, 166) sowie durch platiniertes Zink und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GADAMER, *Ar.* **254**, 299) zu dl-Corydalin reduziert.

CH₃·O· CH₂ CH₂ / CH₃·O· C N<OH / CH / CH₃·C / ·O·CH₃ / ·O·CH₃

III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$.

1. Oxo-Verbindungen C_5H_9ON.

1. ***2-Oxo-piperidin, δ-Valerolactam, Piperidon-(2), α-Piperidon*** $C_5H_9ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CO \end{array}$.

N-Methyl-α-piperidon $C_6H_{11}ON = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus δ-Methylamino-n-valeriansäure beim Erhitzen auf 130—160° (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 114). — Hygroskopische Flüssigkeit. Kp_9: 94—95° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Schwer löslich in starken Alkalilaugen. Die wäßr. Lösung reagiert neutral.

x.x-Dibrom-α-piperidon (?) $C_5H_7ONBr_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von δ-Benzamino-n-valeriansäure (Ergw. Bd. IX, S. 113) mit Brom in Gegenwart von rotem Phosphor in der Kälte (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 116; vgl. F., ZEMPLÉN, *B.* **42**, 1024). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 162—164° (korr.). Schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien.

2. ***4-Oxo-piperidin, Piperidon-(4), γ-Piperidon*** bezw. ***4-Oxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, 4-Oxy-Δ³-piperidein*** $C_5H_9ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CO\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2C\cdot C(OH):CH \\ H_2C—NH—CH_2 \end{array}$. *B.* Aus 4-Methoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin und aus 4-Phenoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin beim Abdampfen mit Salzsäure (KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 960). — Die freie Base läßt sich nicht destillieren und erstarrt beim Aufbewahren zu einer Gallerte. — $C_5H_9ON + HCl$. F: 147—149°. — $C_5H_9ON + HCl + H_2O$. Krystalle. F: 94—96°. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Oxo-Verbindungen $C_6H_{11}ON$.

1. ***2-Formyl-piperidin, Piperidin-aldehyd-(2), α-Piperidinaldehyd*** $C_6H_{11}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CHO \end{array}$.

α-Piperidinaldehyd-diäthylacetal $C_{10}H_{21}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2 \end{array}$. *B.* Aus α-Pyridinaldehyd-diäthylacetal bei der Reduktion mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 105). — Flüssigkeit von aminartigem Geruch. Kp_{14}: 95—105°. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch.

α-Piperidinaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{16}O_2N_4 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{array}$. *B.* Aus α-Piperidinaldehyd-diäthylacetal durch Erwärmen mit konz. Salzsäure und nachfolgende Umsetzung mit 4-Nitro-phenylhydrazin (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 106). — $C_{12}H_{16}O_2N_4 + HCl$. Gelbes Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 228° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2. *2-Oxo-3-methyl-piperidin, 3-Methyl-piperidon-(2)* $C_6H_{11}ON$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot NH\cdot CO$ *(S. 240)*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von α-Methyl-α-[γ-phthalimido-propyl]-acetessigsäure-äthylester mit Salzsäure (D: 1,10) und nachfolgenden Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 185—190° (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 144). — Tafeln (aus Petroläther). F: 55—56°. Kp_{707}: 247—248°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,10) δ-Amino-α-methyl-n-valeriansäure.

3. *2-Acetyl-pyrrolidin, Methyl-α-pyrrolidyl-keton* $C_6H_{11}ON$ = H_2C——CH_2 / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$.

1-Methyl-2-acetyl-pyrrolidin, Methyl-[N-methyl-α-pyrrolidyl]-keton $C_7H_{13}ON$, Formel I. Ist nach HESS (Priv.-Mitt.) vielleicht als 5-Methyl-3.4-trimethylen-oxazolidin (Formel II) aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von Methyl-α-pyrrolidyl-carbinol mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 120° (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1900). — Narkotisch riechendes Öl. Kp_{26}: 56—57°. — Pikrat $C_7H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 174° bis 175°.

I. H_2C——CH_2 / $H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$ II. $H_2C<$ $CH_2\cdot CH$——$CH\cdot CH_3$ / $CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot O$

1-Äthyl-2-acetyl-pyrrolidin, Methyl-[N-äthyl-α-pyrrolidyl]-keton $C_8H_{15}ON$, Formel III. Ist nach HESS (Priv.-Mitt.) vielleicht als 2.5-Dimethyl-3.4-trimethylen-oxazolidin (Formel IV) aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von Methyl-α-pyrrolidyl-carbinol mit Acetaldehyd in salzsaurer Lösung auf 100—120° (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1901; BAYER & Co., D. R. P. 291222; *C.* **1916** I, 863; *Frdl.* **12**, 802). — Kp_{22}: 65° (B. & Co.). — Pikrat. F: 160° (B. & Co.).

III. H_2C——CH_2 / $H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$ IV. $H_2C<$ $CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)$ / $CH_2\cdot N\cdot CH(CH_3)$ $>O$

1-Benzyl-2-acetyl-pyrrolidin, Methyl-[N-benzyl-α-pyrrolidyl]-keton $C_{13}H_{17}ON$, Formel V. Ist nach HESS (Priv.-Mitt.) vielleicht als 5-Methyl-2-phenyl-3.4-trimethylen-oxazolidin (Formel VI) aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von Methyl-α-pyrrolidyl-carbinol

V. H_2C——CH_2 / $H_2C\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$ VI. $H_2C<$ $CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)$ / $CH_2\cdot N\cdot CH(C_6H_5)$ $>O$

mit Benzaldehyd und konz. Salzsäure in Alkohol im Rohr auf 120° (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1901). — Kp_{21}: 139—141°. — Pikrat $C_{13}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163°; die Schmelze wird bei 166° klar.

4. *2-[β-Oxo-äthyl]-pyrrolidin, [α-Pyrrolidyl]-acetaldehyd* $C_6H_{11}ON$ = H_2C——CH_2 / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHO$.

[N-Methyl-α-pyrrolidyl]-acetaldehyd $C_7H_{13}ON$, Formel VII. Ist nach HESS (Priv.-Mitt.) vielleicht als 3.4-Trimethylen-tetrahydro-1.3-oxazin (Formel VIII) aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von β-[α-Pyrrolidyl]-äthylalkohol mit Formaldehyd-Lösung in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1894). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{15-16}: 79—80°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — Reduziert ammoniakalische Silberoxyd-Lösung in der Kälte. — Pikrat $C_7H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 181°.

VII. H_2C——CH_2 / $H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHO$ VIII. $H_2C<$ $CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot O$

3. Oxo-Verbindungen $C_7H_{13}ON$.

1. *2-[β-Oxo-äthyl]-piperidin, [α-Piperidyl]-acetaldehyd* $C_7H_{13}ON$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHO$.

[N-Methyl-α-piperidyl]-acetaldehyd $C_8H_{15}ON$, Formel IX. Ist nach HESS (Priv.-Mitt.) vielleicht als 3.4-Tetramethylen-tetrahydro-1.3-oxazin (Formel X) aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von 2-[β-Oxy-äthyl]-piperidin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 120—125°

IX. H_2C—CH_2—CH_2 / $H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHO$ X. $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot O$

(HESS, MERCK, UIBRIG, B. 48, 1899). — Narkotisch riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 82—83°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — Reduziert ammoniakalische Silberoxyd-Lösung bei gelindem Erwärmen energisch, FEHLINGsche Lösung beim Kochen schwach (H., M., U.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalilaugen unter Bildung von Formaldehyd (H., B. 48, 2067). — Pikrat $C_8H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 154°; die Schmelze wird bei 158° klar (H., M., U.).

2. ***3-Acetyl-piperidin, Methyl-β-piperidyl-keton*** $C_7H_{13}ON$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$.

Methyl-[N-methyl-β-piperidyl]-ketoxim $C_8H_{16}ON_2$ = $H_2C—CH_2—CH \cdot C(CH_3):N \cdot OH$ / $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$ (S. 244). F: 118—120° (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 96). — Hydrochlorid. Zerfließlich, krystallinisch. F: 168°.

Methyl-[N-methyl-β-piperidyl]-keton-semicarbazon $C_9H_{18}ON_4$ = $H_2C—CH_2—CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ / $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$ (S. 244). F: 182—183° (L., W., A. 409, 98).

1-Äthyl-3-acetyl-piperidin, Methyl-[N-äthyl-β-piperidyl]-keton $C_9H_{17}ON$ = $H_2C—CH_2—CH \cdot CO \cdot CH_3$ / $H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2$ (S. 244). B. {Aus 1-Äthyl-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin.... (LADENBURG, A. 304, 58}; LIPP, WIDNMANN, A. 409, 116). — Hydrochlorid. Strahlig krystallinisch, zerfließlich. — $C_9H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Wasser). F: 116° (beginnende Zers.). — $2C_9H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Erweicht bei 135°, schmilzt bei 143—145°.

Oxim $C_9H_{18}ON_2 = C_2H_5 \cdot NC_5H_9 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Prismen (aus Äther). F: 128—129° (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 117). Ziemlich schwer löslich in Äther, löslich in Wasser und Alkohol.

Phenylhydrazon $C_{15}H_{23}N_3 = C_2H_5 \cdot NC_5H_9 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. — $C_{15}H_{23}N_3 + HCl$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 217—218° (Zers.) (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 118). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser.

Semicarbazon $C_{10}H_{20}ON_4 = C_2H_5 \cdot NC_5H_9 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 160° (schwache Zers.) (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 118). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, schwer in Äther und Petroläther.

3. ***4-Oxo-3.5-dimethyl-piperidin, 3.5-Dimethyl-piperidon-(4)*** $C_7H_{13}ON$ = $CH_3 \cdot HC \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$.

1.3.5-Trimethyl-piperidon-(4) $C_8H_{15}ON$ = $CH_3 \cdot HC—CO—CH \cdot CH_3$ / $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$. B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Methylamin-hydrochlorid oder Ammoniumchlorid mit Formaldehyd-Lösung und Diäthylketon (MANNICH, Ar. 255, 269, 272, 276). — $C_8H_{15}ON + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 200° rot; F: 235°. Unlöslich in Aceton. — $2C_8H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 204°. Ziemlich leicht löslich.

Oxim $C_8H_{16}ON_2$ = $CH_3 \cdot HC \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH \cdot CH_3$ / $H_2C—N(CH_3)—CH_2$. — $C_8H_{16}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 191—192° (MANNICH, Ar. 255, 272). Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aceton.

4. ***2-[α-Oxo-propyl]-pyrrolidin, 2-Propionyl-pyrrolidin, Äthyl-α-pyrrolidyl-keton*** $C_7H_{13}ON$ = $H_2C——CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$.

1-Methyl-2-propionyl-pyrrolidin, Äthyl-[N-methyl-α-pyrrolidyl]-keton $C_8H_{15}ON$ = $H_2C——CH_2$ / $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von Äthyl-α-pyrrolidyl-carbinol mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° (HESS, B. 46, 4107; BAYER & Co., D. R. P. 287802; C. 1915 II, 1033; Frdl. 12, 800). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{12}: 70—75° (korr.) (H.; B. & Co.). Mit Wasserdampf flüchtig (H.). Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (H.). — Reduziert alkal. Permanganat-Lösung,

Silbernitrat-Lösung und neutrale Goldchlorid-Lösung (H.). — **Chloroaurat.** Gelbe Nadeln. F: 106° (korr.) (H.). Unlöslich in kaltem Wasser. — **Pikrat** $C_8H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei ca. 95°; F: 103° (korr.) (H., *B.* **46**, 4109). In 10 cm³ heißem absolutem Alkohol lösen sich ca. 1,5 g.

Oxim $C_8H_{16}ON_2 = CH_3\cdot NC_4H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5$. $Kp_{ca. 16}$: 140° (HESS, *B.* **46**, 4108). Bildet kein Pikrat.

5. ***2-[β-Oxo-propyl]-pyrrolidin, 2-Acetonyl-pyrrolidin, α-Pyrrolidyl-aceton*** $C_7H_{13}ON = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$.

1-Methyl-2-acetonyl-pyrrolidin, [N-Methyl-α-pyrrolidyl]-aceton, Hygrin $C_8H_{15}ON = \begin{array}{l} H_2C\text{————}CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$ *(S. 244)*. *B.* Durch Erhitzen von 2-[β-Oxy-propyl]-pyrrolidin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° (HESS, *B.* **46**, 4111; BAYER & Co., D. R. P. 287802; *C.* **1915** II, 1033; *Frdl.* **12**, 800). — Riecht mohnartig. Kp_{14}: 79—83° (korr.); Kp_{21-22}: 89—92° (korr.) (H.; B. & Co.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (H.). — Reduziert Silbernitrat-Lösung beim Erwärmen (H.). — **Pikrat** $C_8H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Das Pikrat des synthetischen Hygrins sintert bei 162° und schmilzt bei 176° (korr.) (H.; B. & Co.); das Pikrat eines natürlichen Hygrins zeigte den Schmelzpunkt 158° (korr.) (H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (H.).

Hygrin-oxim $C_8H_{16}ON_2 = CH_3\cdot NC_4H_7\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$ *(S. 245)*. F: 125° (korr.) (HESS, *B.* **46**, 4113).

6. ***5-Oxo-2.4.4-trimethyl-pyrrolidin, 2.4.4-Trimethyl-pyrrolidon-(5)*** $C_7H_{13}ON = \begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{———}CH_2 \\ O\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von ω.ω-Dimethyl-ω-allyl-acetophenon mit 1,25 Mol Natriumamid und 1 Vol. Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 1087). Bei der Einw. von wäßr. Alkalien auf das Hydrochlorid der γ-Amino-α.α-dimethyl-n-valeriansäure (H., B., *C. r.* **158**, 1088). Durch Reduktion von α.α-Dimethyl-lävulinsäure-phenylhydrazon mit Natriumamalgam und Essigsäure in Alkohol bei höchstens 5—8° und Zusatz von Alkalilauge zum Reaktionsprodukt (H., B., *C. r.* **158**, 1091). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 92°. Kp_{16}: 123—124°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung bei 50° 2-Oxy-2.4.4-trimethyl-pyrrolidon-(5). Gibt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,25) Dimethylmalonsäure. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° γ-Amino-α.α-dimethyl-n-valeriansäure.

1.2.4.4-Tetramethyl-pyrrolidon-(5) $C_8H_{15}ON = \begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{————}CH_2 \\ O\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2.4.4-Trimethyl-pyrrolidon-(5) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natriumamid und mit Methyljodid in siedendem Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 1089). — Kp_{15}: 92—96°.

4. Oxo-Verbindungen $C_8H_{15}ON$.

1. ***2-[α-Oxo-propyl]-piperidin, 2-Propionyl-piperidin, Äthyl-α-piperidyl-keton, Conhydrinon*** $C_8H_{15}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CO\cdot C_2H_5 \end{array}$.

a) ***Linksdrehendes 2-Propionyl-piperidin, d-Conhydrinon*** $C_8H_{15}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CO\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von N-Methyl-conhydrin (S. 191) mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1403; vgl. H., GRAU, *A.* **441** [1925], 112). — Kp_{18}: 94° (H., EI.). Sehr leicht löslich in Wasser (H., *B.* **52**, 980). $[\alpha]_D^{20}$: —11,4° (Wasser; p = 4) (H.); $[\alpha]_D^{20}$: —6,1° (bezogen auf Sulfat; Wasser; p = 7) (H., *B.* **52**, 979 Anm. 2). — Reagiert nicht mit salpetriger Säure (H., *B.* **52**, 980). Gibt mit Methyljodid in Methanol N-Methyl-d-conhydrinon-jodmethylat (s. u.) (H., *B.* **52**, 986). Einw. von Dimethylsulfat in wäßr. Lösung: H., *B.* **52**, 982. — $C_8H_{15}ON + HBr$. Krystalle (aus Aceton). F: 146° (H., *B.* **52**, 980). — **Pikrat** $C_8H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108° (H., GRAU, *A.* **441**, 117).

d-Conhydrinon-hydrazon $C_8H_{17}N_3 = HNC_5H_9\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH_2$. *B.* Aus d-Conhydrinon und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (HESS, *B.* **52**, 981). — Öl. Kp_{18}: 123—125°. — **Pikrat** $C_8H_{17}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 164°. Schwer löslich in Methanol.

N-Methyl-d-conhydrinon-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N$ = H_2C——CH_2——CH_2 / $H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{10}H_{20}ON \cdot I$. *B.* Aus d-Conhydrinon und Methyljodid in Methanol (HESS, *B.* **52**, 986). Prismen (aus Methanol). F: 113°. $[\alpha]_D^{15}$: —2,5° (Wasser; p = 24).

N-Carbäthoxy-d-conhydrinon $C_{11}H_{19}O_3N$ = H_2C——CH_2——CH_2 / $H_2C \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Conhydrinon, Chlorameisensäureäthylester und wäßr. Natronlauge bei 0° (HESS, *B.* **52**, 981, 1631). — Kp_{15}: 133° (H., *B.* **52**, 981). — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-[β-Oxo-butyl]-pyrrolidin (S. 273) (H., *B.* **52**, 1624, 1631).

b) ***Inaktives 2-Propionyl-piperidin, dl-Conhydrinon*** $C_8H_{15}ON$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-dl-conhydrinon durch Einw. von Azodicarbonsäurediäthylester in siedendem Methanol und nachfolgendes Erwärmen mit verd. Salzsäure (HESS, *B.* **52**, 1630). — Kp_{10}: 93—94°.

1-Methyl-2-propionyl-piperidin, N-Methyl-dl-conhydrinon $C_9H_{17}ON$ = H_2C—CH_2—CH_2 / $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus den N-Methylderivaten des niedrigschmelzenden und des inakt. hochschmelzenden Äthyl-α-piperidyl-carbinols (S. 191) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 65—90° (HESS, *B.* **52**, 989). Bei der Behandlung von d-Conhydrinon mit Dimethylsulfat in Wasser in der Kälte (H., *B.* **52**, 982). — Öl. Kp_{15}: 95°; Kp_{12}: 88—89°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — Reagiert nicht mit Semicarbazid (H., *B.* **52**, 983). Liefert bei Einw. von Azodicarbonsäurediäthylester in siedendem Methanol und nachfolgendem Erwärmen mit Salzsäure dl-Conhydrinon (H., *B.* **52**, 1630). — $C_9H_{17}ON + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Aceton). F: 124° (H., *B.* **52**, 984). — $C_9H_{17}ON + HBr$. Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 152—153° (H., GRAU, *A.* **441** [1925], 119 Anm. 2). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther (H., *B.* **52**, 984). — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 106° (H., *B.* **52**, 984).

N-Methyl-dl-conhydrinon-oxim $C_9H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot NC_5H_9 \cdot C(C_2H_5){:}N \cdot OH$. Öl. Kp_{22}: 158° (HESS, *B.* **52**, 984). — Pikrat $C_9H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118°; die Schmelze wird bei ca. 145° klar.

N-Methyl-dl-conhydrinon-hydrazon $C_9H_{19}N_3 = CH_3 \cdot NC_5H_9 \cdot C(C_2H_5){:}N \cdot NH_2$. Kp_{10}: 122—125° (HESS, *B.* **52**, 1629). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160—170° N-Methyl-dl-coniin.

N-Methyl-dl-conhydrinon-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N$ = H_2C——CH_2——CH_2 / $H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{10}H_{20}ON \cdot I$. *B.* Aus N-Methyl-dl-conhydrinon und Methyljodid in Methanol (HESS, *B.* **52**, 986). Prismen (aus Alkohol). F: 117—119°.

2. ***2-[β-Oxo-propyl]-piperidin, 2-Acetonyl-piperidin, α-Piperidyl-aceton, Isopelletierin*** $C_8H_{15}ON$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

a) ***Inaktives 2-Acetonyl-piperidin, inaktives Isopelletierin*** $C_8H_{15}ON$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *V.* In geringer Menge in der Stamm- und Wurzelrinde des Granatapfelbaumes (HESS, *B.* **52**, 1009, 1012, 1635). — *B.* Bei der Oxydation von 2-[β-Oxy-propyl]-piperidin mit Chromtrioxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (H., EICHEL, *B.* **50**, 1404; MEISENHEIMER, MAHLER, *A.* **462** [1928], 305, 313; H., LITTMANN, *A.* **494** [1932], 16). Aus inakt. N-Methyl-isopelletierin (S. 267) durch Einw. von Azodicarbonsäurediäthylester in Methanol und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (H., *B.* **52**, 1000; vgl. MEI., MA., *A.* **462**, 306; H., L., *A.* **494**, 12). — Öl. Kp_{10}: 86° (MEI., MA., *A.* **462**, 314); Kp_{14}: 91—92° (H., L., *A.* **494**, 16). D_4^{20}: 0,9624; $n_\alpha^{20,1}$: 1,4640; $n_D^{20,1}$: 1,4669; $n_\beta^{20,1}$: 1,4734 (H., L.). — Färbt sich beim Aufbewahren langsam braun (MEI., MA.). — $C_8H_{15}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 144—145° (MEI., MA.), 143° (H., L.). — $C_8H_{15}ON + HBr$. Krystalle (aus Aceton). F: 137° (MEI., MA.), 135° (H., L.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148° (MEI., MA.), 147—149° (H., L.).

Inaktives 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin, inaktives [N-Methyl-α-piperidyl]-aceton, inakt. N-Methyl-isopelletierin $C_9H_{17}ON$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH_2\\H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$ (*S. 245*). Zum Vorkommen vgl. Hess, *B.* **52**, 1012. — *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-2-[β-oxy-propyl]-piperidin (S. 192) mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (H., Eichel, Uibrig, *B.* **50**, 361; Meisenheimer, Mahler, *A.* **462** [1928], 310; H., Littmann, *A.* **494**, [1932], 15). Aus Isopelletierin (S. 266) und Dimethylsulfat in kaltem Wasser (H., *B.* **52**, 1001). — Zur Darstellung aus der Rinde des Granatapfelbaumes vgl. H., Ei., *B.* **50**, 1391. — Geraniumartig riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 95° (Mei., Ma.); Kp_{13}: 96—98° (H., L.). D_4^{20}: 0,9478; n_α^{20}: 1,4646; n_D^{20}: 1,4674; n_β^{20}: 1,4740 (H., L.). Sehr leicht löslich in Wasser; scheidet sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung größtenteils wieder aus; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (H., Ei., U.). — Läßt sich mit Hilfe von d- und l-Weinsäure in die opt.-akt. Komponenten (s. u. und S. 268) zerlegen (H., Ei., *B.* **51**, 746). Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung N-Methyl-piperidin-α-carbonsäure und Essigsäure (H., *B.* **52**, 992, 998). Liefert mit Bromcyan in Äther N-Methyl-isopelletierin-brommethylat und N-Cyan-isopelletierin (s. u.) (H., *B.* **52**, 998). Wird bei Einw. von Azodicarbonsäure-diäthylester in Methanol und nachfolgendem Kochen mit verd. Salzsäure teilweise in Isopelletierin (S. 266) übergeführt (H., *B.* **52**, 1000; vgl. Mei., Ma., *A.* **462**, 306; H., L., *A.* **494**, 12). — Physiologische Wirkung: H., Ei., U., *B.* **50**, 363. — $C_9H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 156°; zersetzt sich bei ca. 160° (H., *B.* **52**, 991), 158° (Mei., Ma.), 157—158° (H., L.). — $C_9H_{17}ON + HBr$. Nadeln (aus Aceton). F: 151—152° (H., Ei., *B.* **50**, 1394). Sehr schwer löslich in kaltem Aceton. — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 155° (H., *B.* **52**, 1010).

Oxim $C_9H_{18}ON_2 = CH_3\cdot NC_5H_9\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Öl. Kp_{12}: 160° (Hess, *B.* **52**, 992). — Pikrat $C_9H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 106°.

Hydrazon $C_9H_{19}N_3 = CH_3\cdot NC_5H_9\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH_2$. Öl. Kp_{29}: 154—155° (Hess, Eichel, *B.* **50**, 1396). Sehr leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150—170° N-Methyl-dl-coniin.

Semicarbazon $C_{10}H_{20}ON_4 = CH_3\cdot NC_5H_9\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (*S. 245*). F: 168—169° (Meisenheimer, Mahler, *A.* **462** [1928], 311), 167—168° (Hess, Littmann, *A.* **494** [1932], 16). — $C_{10}H_{20}ON_4 + HCl$. F: 210° (Mei., Ma.), 208—209° (Zers.) (H., Eichel, *B.* **50**, 382), 207—208° (H., L.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH_2\\H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht aus inakt. N-Methyl-isopelletierin und Methyljodid in Alkohol (Hess, *B.* **52**, 991). Das Bromid entsteht bei der Einw. von Bromcyan auf inakt. N-Methyl-isopelletierin in kaltem Äther (H., *B.* **52**, 998). — Bromid $C_{10}H_{20}ON\cdot Br$. Krystalle (aus Aceton). F: 134—136° (H., *B.* **52**, 998). — Jodid $C_{10}H_{20}ON\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (Meisenheimer, Mahler, *A.* **462** [1928], 312), 151° (H., Littmann, *A.* **494** [1932], 16).

1-Carbäthoxy-2-acetonyl-piperidin, N-Carbäthoxy-isopelletierin $C_{11}H_{19}O_3N$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH_2\\H_2C\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus Isopelletierin (S. 266) und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Äther (Hess, *B.* **52**, 1634). — Öl. Kp_{13}: 165—170°; Kp_{25}: 180—185°. Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren. Bildet kein Pikrat. — Verharzt teilweise bei der Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge.

1-Cyan-2-acetonyl-piperidin, N-Cyan-isopelletierin $C_9H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH_2\\H_2C\cdot N(CN)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Neben N-Methyl-isopelletierin-brommethylat bei der Einw. von Bromcyan auf inakt. N-Methyl-isopelletierin in kaltem Äther (Hess, *B.* **52**, 998). — Dickes Öl. Kp_{14}: 173°. Schwer löslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit 2n-Salzsäure in eine feste, isomere Verbindung $C_9H_{14}ON_2$ über.

b) ***Derivate von aktiven 2-Acetonyl-piperidinen*** $C_8H_{15}ON$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$.

Rechtsdrehendes 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin, rechtsdrehendes [N-Methyl-α-piperidyl]-aceton, rechtsdrehendes N-Methyl-isopelletierin $C_9H_{17}ON$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH_2\\H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus inakt. N-Methyl-isopelletierin durch Umsetzung mit d-Weinsäure und Behandeln des zuerst auskrystallisierenden sauren d-Tartrats mit

Alkalien (HESS, EICHEL, *B.* 51, 746). — Kp_{24}: 109° (H., EI.). $[\alpha]^{18}_{Gasglühlicht}$: +11,1° (bezogen auf Hydrochlorid; Wasser; p = 11), +7,6° (bezogen auf Sulfat; Wasser; p = 12) (H., *B.* 52, 1005 Anm. 1). — Saures d-Tartrat $C_9H_{17}ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 133—134° (H., EI.). $[\alpha]^{20}_{Gasglühlicht}$: +22,8° (Wasser; p = 5,5) (H.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N$ = H_2C—CH_2—CH_2 / $H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. — Jodid $C_{10}H_{20}ON \cdot I$. *B.* Aus rechtsdrehendem N-Methyl-isopelletierin und Methyljodid in Alkohol (HESS, *B.* 52, 991). Tafeln (aus Methanol). F: 156°.

Linksdrehendes 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin, linksdrehendes [N-Methyl-α-piperidyl]-aceton, linksdrehendes N-Methyl-isopelletierin $C_9H_{17}ON$ = H_2C—CH_2—CH_2 / $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus den bei der Umsetzung von inakt. N-Methyl-isopelletierin mit d-Weinsäure erhaltenen Mutterlaugen durch Behandeln mit Alkali, Umsetzung der freigemachten Base mit l-Weinsäure in wäßr. Lösung und Zerlegen des entstandenen sauren l-Tartrats mit Kalilauge (HESS, EICHEL, *B.* 51, 746, 747). — Kp_{19}: 107° (H., EI.). $[\alpha]^{18}_{Gasglühlicht}$: —10,6° (bezogen auf Hydrochlorid; Wasser; p = 9), —8,0° (bezogen auf Sulfat; Wasser; p = 23) (H., *B.* 52, 1005 Anm. 1). — Saures l-Tartrat $C_9H_{17}ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 132—134° (H., EI.). $[\alpha]^{18}_{Gasglühlicht}$: —20,8° (Wasser; p = 7) (H.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N$ = H_2C—CH_2—CH_2 / $H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. — Jodid $C_{10}H_{20}ON \cdot I$. *B.* Aus linksdrehendem N-Methyl-isopelletierin und Methyljodid in Alkohol (HESS, *B.* 52, 991). Nadeln (aus Methanol). F: 156°.

Aktives 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin (?), aktives [N-Methyl-α-piperidyl]-aceton (?), aktives N-Methyl-isopelletierin, „Methylpelletierin" von CH. TANRET und G. TANRET $C_9H_{17}ON$ = H_2C—CH_2—CH_2 / $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (?) *(S. 245)*. Giftwirkung: LOUP, *C.* 1916 II, 1030.

3. ***2-[γ-Oxo-propyl]-piperidin (?), β-[α-Piperidyl]-propionaldehyd (?), Pelletierin*** $C_8H_{15}ON$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (?).

a) ***Natürlich vorkommendes aktives Pelletierin*** $C_8H_{15}ON$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (?) *(S. 246)*. Physiologisches Verhalten: LOUP, *C.* 1916 II, 1030.

b) ***Rechtsdrehendes Pelletierin von Hess, Eichel*** $C_8H_{15}ON$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (?). *B.* Aus inakt. Pelletierin (S. 269) durch Umsetzen mit d-Weinsäure in Wasser, Eindunsten der Lösung, Zufügen von Alkohol und Behandeln des so erhaltenen sauren d-Tartrats mit Alkali (HESS, EICHEL, *B.* 51, 743, 745). — Racemisiert sich bei der Destillation unter vermindertem Druck (H., EI.). $[\alpha]^{16}_{Gasglühlicht}$: +6,1° (bezogen auf Sulfat; Wasser; p = 10) (H., *B.* 52, 1005 Anm. 1). — Saures d-Tartrat $C_8H_{15}ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 129° (H., EI.). $[\alpha]^{21}_{Gasglühlicht}$: +20,9° (Wasser; p = 7) (H.).

c) ***Linksdrehendes Pelletierin von Hess, Eichel*** $C_8H_{15}ON$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (?). *B.* Aus den bei der Umsetzung von inakt. Pelletierin mit d-Weinsäure erhaltenen Mutterlaugen durch Behandeln mit Alkali, Umsetzen der freigemachten Base mit l-Weinsäure in wäßr. Lösung und Zerlegen des entstandenen sauren l-Tartrats mit Kalilauge (HESS, EICHEL, *B.* 51, 744, 745). — $[\alpha]^{18}_{Gasglühlicht}$: —5,9° (bezogen auf Sulfat; Wasser; p = 9) (HESS, *B.* 52, 1005 Anm. 1). — Saures l-Tartrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 129° (H., EI.). $[\alpha]^{21}_{Gasglühlicht}$: —21,8° (Wasser; p = 10) (H.).

d) ***Inaktives Pelletierin***, „Isopelletierin" von CH. TANRET und G. TANRET $C_8H_{15}ON = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO}$ (?) (*S. 246*). Zum Vorkommen und zur Darstellung aus der Rinde des Granatapfelbaumes vgl. HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1391, 1395; H., *B.* **52**, 1007, 1012. — Läßt sich mit Hilfe von d- und l-Weinsäure in die opt.-akt. Komponenten (S. 268) spalten (H., EI., *B.* **51**, 743). Beim Erhitzen des Hydrobromids mit Formaldehyd-Lösung und verd. Ameisensäure im Rohr auf 135—143° erhält man N-Methyl-pelletierin (s. u.) (H., *B.* **50**, 376). Gibt mit Benzaldehyd in Eisessig-Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur Benzalpelletierin (s. u.) (H., *B.* **50**, 378). Das Hydrobromid gibt bei der Umsetzung mit Acetylchlorid und überschüssiger Natronlauge N-Acetyl-pelletierin, beim Kochen mit Acetanhydrid Diacetylpelletierin (s. u.) (H., *B.* **50**, 371, 373, 377). — Giftwirkung: LOUP, *C.* **1916** II, 1030. — Salze: H., *B.* **50**, 372. — $C_8H_{15}ON + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 143—144°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_8H_{15}ON + HBr$. Krystalle (aus Aceton). F: 140°. — Pikrat $C_8H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 150° bis 151°. 3,4 g lösen sich in 40 cm³ warmem Alkohol; schwer löslich in Äther.

Verbindung $C_{12}H_{19}O_3N$, „Diacetylpelletierin" [vielleicht $CH_3\cdot CO\cdot NC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$]. *B.* Aus Pelletierin-hydrobromid und siedendem Acetanhydrid (HESS, *B.* **50**, 371, 377). — Gelbes Öl. Kp_{14}: 145—155°. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Spaltet beim Aufbewahren Essigsäure ab. Entfärbt Brom-Lösung.

Verbindung $C_{15}H_{19}ON$, „Benzalpelletierin" [vielleicht $HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot C(CHO):CH\cdot C_6H_5$]. *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Pelletierin in Eisessig-Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (H., *B.* **50**, 378). — $C_{15}H_{19}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 187°. — $2C_{15}H_{19}ON + HCl + HBr + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. 1,6 g lösen sich in 15 cm³ heißem 98%igem Alkohol.

Pelletierin-oxim $C_8H_{16}ON_2 = HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$(?). *B.* Aus Pelletierin-hydrobromid und Hydroxylaminhydrochlorid in wäßr. Natronlauge (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1194). — Schmilzt, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 96—97°, aus trocknem Äther umkrystallisiert, bei 80°. Kp_{21}: 173°. — Gibt bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in heißem Phenetol das Nitril der β-[α-Piperidyl]-propionsäure und ein öliges Produkt. — Pikrat $C_8H_{16}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 179—180°.

Pelletierin-hydrazon $C_8H_{17}N_3 = HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH_2$(?). *B.* Aus Pelletierin und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (H., EI., *B.* **50**, 1196). — Kp_{20}: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160—170° dl-Coniin.

Pelletierin-semicarbazon $C_9H_{18}ON_4 = HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$(?). *B.* Aus Pelletierin-hydrochlorid oder -hydrobromid, Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat in Wasser (HESS, *B.* **50**, 377, 378). — $C_9H_{18}ON_4 + HCl$. Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 188° (Zers.). — $2C_9H_{18}ON_4 + HCl + HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 188° (Zers.).

N-Methyl-pelletierin $C_9H_{17}ON = \frac{H_2C—CH_2—CH_2}{H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO}$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Pelletierin-hydrobromid mit Formaldehyd und wäßr. Ameisensäure auf 135—143° in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr (H., *B.* **50**, 376). — Narkotisch riechendes Öl. Kp_{14}: 98—102°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Färbt sich an der Luft rasch braun. — $C_9H_{17}ON + HBr$. Nadeln (aus Benzol oder Aceton). F: 152°. Schwer löslich in kaltem Benzol und Aceton.

Semicarbazon $C_{10}H_{20}ON_4 = CH_3\cdot NC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (?). — $C_{10}H_{20}ON_4 + HCl$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 168—169° (Zers.) (H., *B.* **50**, 377).

N-Acetyl-pelletierin $C_{10}H_{17}O_2N = \frac{H_2C——CH_2——CH_2}{H_2C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO}$ (?). *B.* Aus Pelletierin und Acetylchlorid in 33%iger Natronlauge (H., *B.* **50**, 373). — Öl. Kp_{18}: 173—174°. Sehr leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Leicht löslich in verdünnten, sehr leicht in konzentrierten Mineralsäuren. — $C_{10}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 95—96°.

N-Benzoyl-pelletierin $C_{15}H_{19}O_2N = \frac{H_2C——CH_2——CH_2}{H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO}$ (?). *B.* Aus Pelletierin-hydrobromid und Benzoylchlorid in 33%iger Natronlauge (H., *B.* **50**, 374). — Prismen und Platten (aus Äther). F: 75°. Sehr leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Löslich in konzentrierter, unlöslich in 20%iger Salzsäure. — Liefert bei

Behandlung mit Isoamylnitrit in Eisessig-Chlorwasserstoff oder in Natriumäthylat-Lösung die Verbindung $C_{15}H_{18}O_3N_2$ (s. u.). — Chloroaurat. F: 139° (Zers.).

Verbindung $C_{15}H_{18}O_3N_2$, „Isonitrosobenzoylpelletierin" [vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_9\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CHO$]. *B.* Aus N-Benzoyl-pelletierin und Isoamylnitrit in Eisessig-Chlorwasserstoff oder in Natriumäthylat-Lösung (H., *B.* **50**, 375). — Tafeln (aus Alkohol). F: 192—193° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in Chloroform und Essigester. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

N-Carbäthoxy-pelletierin $C_{11}H_{19}O_3N$ = $\begin{matrix}H_2C\text{———}CH_2\text{———}CH_2\\ H_2\dot{C}\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO\end{matrix}$ (?). *B.* Aus Pelletierin und Chlorameisensäureäthylester in kalter Natronlauge (Hess, Eichel, *B.* **50**, 1394). — Gelbliches Öl. Kp_{20-21}: 173—174°. Schwer löslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Bildung von Pelletierin verseift.

4. ***2-Methyl-3-acetyl-piperidin*** $C_8H_{15}ON$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3\\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_3\end{matrix}$.

1.2-Dimethyl-3-acetyl-piperidin $C_9H_{17}ON$ = $\begin{matrix}H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H\cdot CH_3\end{matrix}$ *(S. 246).* *B.* {Aus 1.2-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin ..... (Ladenburg, *A.* **304**, 79}; Lipp, Widnmann, *A.* **409**, 103). — Kp_{709}: 206—211°. — Färbt sich an der Luft ziemlich rasch gelblichbraun.

Oxim $C_9H_{18}ON_2 = CH_3\cdot NC_5H_8(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Prismen (aus Wasser). F: 129° bis 131° (Lipp, Widnmann, *A.* **409**, 105). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, leicht in Äther, ziemlich leicht in Wasser mit alkal. Reaktion, sehr schwer in Petroläther. — $C_9H_{18}ON_2$ + HCl. Prismen (aus Alkohol). F: 191—193° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol.

Semicarbazon $C_{10}H_{20}ON_4 = CH_3\cdot NC_5H_8(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Äther). F: 168—170° (Zers.) (L., W., *A.* **409**, 106). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther.

1-Äthyl-2-methyl-3-acetyl-piperidin $C_{10}H_{19}ON$ = $\begin{matrix}H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ H_2\dot{C}\cdot N(C_2H_5)\cdot \dot{C}H\cdot CH_3\end{matrix}$ *(S. 246).* *B.* {Aus 1-Äthyl-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin .... (Ladenburg, *A.* **304**, 63}; Lipp, Widnmann, *A.* **409**, 125). — $C_{10}H_{19}ON + HCl + 6HgCl_2$. Krystallpulver (aus Wasser). Erweicht von 140° an, schmilzt teilweise gegen 200° unter schwacher Zersetzung. — $2C_{10}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 187° unter beginnender Zersetzung. Unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 180—182°.

Oxim $C_{10}H_{20}ON_2 = C_2H_5\cdot NC_5H_8(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Öl. Ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Wasser; leicht löslich in Kalilauge, durch Kohlendioxyd wieder ausfällbar (Lipp, Widnmann, *A.* **409**, 127). — $2C_{10}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 185° (Zers.). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt.

Semicarbazon $C_{11}H_{22}ON_4 = C_2H_5\cdot NC_5H_8(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen oder Tafeln (aus Äther). F: 184—186° (L., W., *A.* **409**, 128). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther. — $C_{11}H_{22}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. Zersetzt sich von 150° an.

5. ***2-Methyl-6-[β-oxo-äthyl]-piperidin, [6-Methyl-piperidyl-(2)]-acetaldehyd*** $C_8H_{15}ON$, Formel I.

1.2-Dimethyl-6-[β-oxo-äthyl]-piperidin, [1.6-Dimethyl-piperidyl-(2)]-acetaldehyd $C_9H_{17}ON$, Formel II. Besitzt nach Hess (Priv.-Mitt.) vielleicht die Formel III.

I. $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ OHC\cdot CH_2\cdot H\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_3\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\\ OHC\cdot CH_2\cdot H\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H\cdot CH_3\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2\dot{C}\cdot CH(CH_3)\cdot \dot{N}\cdot CH_2\cdot \dot{O}\end{matrix}$

a) α-Form. *B.* Aus der α-Form des β-[6-Methyl-piperidyl-(2)]-äthylalkohols (S. 193) durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure im Rohr auf 137—140° (Hess, Merck, Uibrig, *B.* **48**, 1897). — Narkotisch riechendes Öl. Kp_{18}: 84—85,5° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich beim Aufbewahren gelblich. Reduziert ammoniakalische Silberoxyd-Lösung bei gelindem Erwärmen. Liefert mit Hydroxylamin auf dem Wasserbad die α-Form des β-[6-Methyl-piperidyl-(2)]-äthylalkohols. Gibt mit Phenylhydrazin

und Essigsäure ein in Nadeln krystallisierendes Phenylhydrazon. — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen und Tafeln (aus Alkohol). F: 178°.

b) β-Form. *B.* Aus der β-Form des β-[6-Methyl-piperidyl-(2)]-äthylalkohols (S. 193) durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* 48, 1899). — Gleicht der α-Form. Kp_{21}: 85—87° (korr.). — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 135°; die Schmelze wird bei 145—146° klar.

6. ***4-Oxo-2.2.6-trimethyl-piperidin, 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4), „Vinyldiacetonamin"*** $C_8H_{15}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ *(S. 246).* Beim Eintragen von Vinyldiacetonamin in überschüssiges Isoamylnitrit entsteht das Nitrat $C_8H_{15}ON + HNO_3$; beim Behandeln von Vinyldiacetonamin mit 2 Mol Isoamylnitrit in Chlorwasserstoff-Eisessig in der Kälte erhält man 4-Oxo-3.5-dioximino-2.2.6-trimethyl-piperidin und andere Produkte HARRIES, *A.* 417, 183, 184). — $C_8H_{15}ON + HNO_3$. Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 160—161° (H., *A.* 417, 184). Unlöslich in Benzol, Petroläther und Essigester, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Neutrales Oxalat $2C_8H_{15}ON + C_2H_2O_4$. (F: 184—185° (Zers.) (EVEREST, *Soc.* 115, 592).

2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim, „Vinyldiacetonamin-oxim" $C_8H_{16}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{——}NH\text{——}C(CH_3)_2 \end{matrix}$ *(S. 247).* *B.* Aus N-Nitroso-vinyldiacetonamin bei Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLARKE, FRANCIS, *B.* 45, 2064; HARRIES, *A.* 417, 182) oder mit Zinkstaub und Essigsäure (H., *A.* 417, 182). — F: 150° (C., F.). — {Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub . . . . (H., *A.* 294, 352, 364; vgl. *B.* 29, 524)}; bei späteren Versuchen entstand bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure nur Vinyldiacetonamin (H., *A.* 417, 135). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man ungefähr gleiche Mengen der α-Form und der β-Form des 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins (H., *A.* 417, 136).

2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-semicarbazon, „Vinyldiacetonamin-semicarbazon" $C_9H_{18}ON_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{————}NH\text{————}C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Vinyldiacetonamin und Semicarbazid-hydrochlorid in Wasser (HARRIES, *A.* 417, 170). — Krystalle (aus Benzol). F: 196—197°. — Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure Vinyldiacetonamin. — Oxalat $C_9H_{18}ON_4 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 182°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

1.2.2.6-Tetramethyl-piperidon-(4), „N-Methyl-vinyldiacetonamin" $C_9H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C\text{—}CO\text{—}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus der α-Form oder besser der β-Form des 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidins (S. 194) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (H., *A.* 417, 166, 767). — Kp_{14}: 96—97°. — $C_9H_{17}ON + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther).

Oxim $C_9H_{18}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{—}N(CH_3)\text{—}C(CH_3)_2 \end{matrix}$. Prismen (aus Petroläther). F: 93° (H., *A.* 417, 168). — Pikrat $C_9H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 216° (Zers.).

1-Acetyl-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „N-Acetyl-vinyldiacetonamin" $C_{10}H_{17}O_2N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CO\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Vinyldiacetonamin und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (H., *A.* 417, 131). — Prismen (aus Äther). F: 92°. 1 g löst sich in 6 g siedendem Äther.

Oxim $C_{10}H_{18}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. Krystalle (aus Alkohol). F: 130° (H., *A.* 417, 132). 1 g löst sich in 3,3 g siedendem Alkohol.

1-Carbäthoxy-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „N-Carbäthoxy-vinyldiacetonamin" $C_{11}H_{19}O_3N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CO\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Vinyldiacetonamin und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Äther (H., *A.* 417, 163). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 34—35°. Kp_{12}: 141—142°. Unlöslich in Alkalien.

Oxim $C_{11}H_{20}O_3N_2 = \begin{matrix} H_2C—C(:N\cdot OH)—CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. Blättchen (aus Ligroin), Nadeln (aus Wasser). F: 136° (H., *A.* **417**, 164). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Essigsäure α-[1-Carbäthoxy-4-amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] (S. 625).

1-Nitroso-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „N-Nitroso-vinyldiacetonamin" $C_8H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C—CO—CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ *(S. 247). B.* Aus Vinyldiacetonamin, Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (HARRIES, *A.* **417**, 181). — F: 61° (H.), 59° (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* **107**, 1675), 58° (CLARKE, FRANCIS, *B.* **45**, 2064). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser (H.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Eisessig Vinyldiacetonamin-oxim (C., F.; H.). Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung eines öligen Produkts (H.); Geschwindigkeit der Zersetzung durch Kalilauge und Natronlauge verschiedener Konzentration bei 40° und 50° und Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion: FRANCIS, GEAKE, ROCHE, *Soc.* **107**, 1656, 1661, 1665.

Oxim $C_8H_{15}O_2N_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC—N(NO)—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. Krystalle (aus Wasser). F: 195° (HARRIES, *A.* **417**, 182). 1 g löst sich in 35 cm³ heißem Wasser; löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure. — Wird durch konz. Natronlauge zersetzt.

7. ***2-[α-Oxo-butyl]-pyrrolidin, 2-Butyryl-pyrrolidin, Propyl-α-pyrrolidyl-keton*** $C_8H_{15}ON = \begin{matrix} H_2C——CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-2-[α-oxy-butyl]-pyrrolidin mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 60—70°, neben Hygrinsäure und Buttersäure (HESS, EICHEL, UIBRIG, *B.* **50**, 358). — Öl von scharfem narkotischem Geruch. Kp_{17}: 84—86°; Kp_{35}: 107—110°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren. — Verfärbt sich und verharzt beim Aufbewahren. — Pikrat $C_8H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 104—105°. — Pikrolonat $C_8H_{15}ON + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 128—129°.

Semicarbazon $C_9H_{18}ON_4 = HNC_4H_7\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 186° (Zers.) (H., EI., UI., *B.* **50**, 359, 360). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Äther, schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Methyl-2-butyryl-pyrrolidin, Propyl-[N-methyl-α-pyrrolidyl]-keton $C_9H_{17}ON$, Formel I. Ist nach HESS (Priv.-Mitt.) vielleicht als 5-Propyl-3.4-trimethylen-oxazolidin (Formel II) aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von 2-[α-Oxy-butyl]-pyrrolidin mit Form-

I. $\begin{matrix} H_2C——CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ II. $H_2C\begin{matrix} \diagup CH_2\cdot CH——CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \\ \diagdown CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot O \end{matrix}$

aldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 125—130° (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1902). — Kp_{35}: 83—85°; mit Wasserdampf flüchtig; löslich in kaltem, fast unlöslich in warmem Wasser (H., M., UI.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme (H., M., UI.). Geht bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in Wasser in 2-[α-Oxy-butyl]-pyrrolidin über (H., M., UI.). Liefert mit Methyljodid in Methanol in der Kälte ein krystallinisches und ein sirupöses Jodmethylat (s. u.) (H., EICHEL, UI., *B.* **50**, 355).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N = \begin{matrix} H_2C————CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Die Jodide entstehen aus 1-Methyl-2-butyryl-pyrrolidin und Methyljodid in Methanol in der Kälte (HESS, EICHEL, UIBRIG, *B.* **50**, 355). — Die Jodide liefern beim Behandeln mit Silberoxyd in Wasser und Destillieren des Reaktionsprodukts Formaldehyd und eine Verbindung $C_9H_{17}ON$ (S. 273). — Krystallinisches Jodid $C_{10}H_{20}ON\cdot I$. Hygroskopisches Krystallpulver (aus Äther + Alkohol). Erweicht bei 83°, schmilzt bei 95°. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Liefert beim Behandeln mit Silberchlorid in Wasser und Umsetzen des Filtrats mit Goldchlorid-Lösung das höherschmelzende Chloroaurat. — Sirupöses Jodid. Nicht rein erhalten. Sirup (aus Methanol + Alkohol beim Verdunsten). Liefert beim Behandeln mit Silberchlorid in Wasser und Umsetzen des Filtrats mit Goldchlorid-Lösung das niedrigerschmelzende Chloroaurat. — Höherschmelzendes Chloroaurat $C_{10}H_{20}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 93°. 1,6 g lösen sich in 8 cm³ kaltem Alkohol. — Niedrigerschmelzendes Chloroaurat $C_{10}H_{20}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldbraune Plättchen (aus Alkohol). Sintert bei 78°, schmilzt bei 82°.

Verbindung $C_9H_{19}ON$ [vielleicht $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ oder $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$]. *B.* Aus dem krystallinischen und dem sirupösen 1-Methyl-2-butyryl-pyrrolidin-jodmethylat durch Umsetzung mit Silberoxyd in Wasser und Destillation des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck (HESS, EICHEL, UIBRIG, *B.* **50**, 357). — Gelbliches Öl. Kp_{10-11}: 89—91°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus stark alkalisch. Entfärbt Kaliumpermanganat und Brom in Wasser.

8. ***2-[β-Oxo-butyl]-pyrrolidin, α-Pyrrolidylmethyl-äthyl-keton*** $C_8H_{15}ON = \begin{matrix} H_2C —— CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von N-Carbäthoxy-d-conhydrinon (S. 266) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HESS, *B.* **52**, 1631). — Öl. Kp_{10}: 95—97°; Kp_{16}: 105—107°. — Die beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehenden Dämpfe färben einen mit konz. Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan karmoisinrot. — Pikrat. Nadeln. F: 155° nach vorherigem Sintern.

Hydrazon $C_8H_{17}N_3 = NC_4H_8\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-[β-Oxo-butyl]-pyrrolidin und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (H., *B.* **52**, 1632). — Nicht rein erhalten. Kp_{15}: 135—150°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150—170° 2-Butyl-pyrrolidin.

1-Methyl-2-[β-oxo-butyl]-pyrrolidin $C_9H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C —— CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2-[β-Oxo-butyl]-pyrrolidin mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 120—130° (H., *B.* **52**, 1632). — Öl. Kp_{22}: 112—115°. Riecht ähnlich wie Hygrin. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Nadeln. F: 153°. — $2C_9H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 205° (Zers.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N = \begin{matrix} H_2C —— CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. — Jodid $C_{10}H_{20}ON\cdot I$. *B.* Aus 1-Methyl-2-[β-oxo-butyl]-pyrrolidin und Methyljodid in absol. Alkohol (H., *B.* **52**, 1632). Nadeln (aus Alkohol). F: 213—215°.

9. ***5-Oxo-2.4-dimethyl-4-äthyl-pyrrolidin, 2.4-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolidon-(5)*** $C_8H_{15}ON = \begin{matrix} (C_2H_5)(CH_3)C —— CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-äthyl-ω-allyl-acetophenon durch Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **160**, 542). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 82°. Kp_{16}: 134—136°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther.

5. Oxo-Verbindungen $C_9H_{17}ON$.

1. ***4-Oxo-2.2-dimethyl-6-äthyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-äthyl-piperidon-(4), Propiondiacetonamin*** $C_9H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot CH_2 \\ C_2H_5\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-äthyl-piperidon-(4), N-Nitroso-propiondiacetonamin $C_9H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C — CO — CH_2 \\ C_2H_5\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Umsetzung von saurem oxalsaurem Diacetonamin mit Propionaldehyd in siedendem Alkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* **107**, 1674, 1675). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 28°. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung.

2. ***4-Oxo-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidon-(4), Triacetonamin*** $C_9H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ *(S. 249)*. Gibt bei Behandlung mit Isoamylnitrit in Chlorwasserstoff-Eisessig 4-Oxo-3.5-dioximino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin (HARRIES, *A.* **417**, 186). Liefert mit Äthylmagnesiumjodid in Äther 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-4-äthyl-piperidin (CLARKE, FRANCIS, *B.* **45**, 2062).

Triacetonamin-oxim $C_9H_{18}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C —— NH —— C(CH_3)_2 \end{matrix}$ *(S. 250)*. *B.* Bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure auf N-Nitroso-triacetonamin in Alkohol (CLARKE,

Francis, *B.* **45**, 2064). — F: 153° (C., F.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin (Harries, *A.* **417**, 118).

Triacetonamin-semicarbazon $C_{10}H_{20}ON_4$ = $H_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C$——NH——$C(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 219—220° (Harries, *A.* **417**, 171). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

1.2.2.6.6-Pentamethyl-piperidon-(4), N-Methyl-triacetonamin $C_{10}H_{19}ON$ = H_2C—CO—CH_2 / $(CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$ (*S. 250*). *B.* Zur Bildung aus Triacetonamin und Methyljodid vgl. Petrenko-Kritschenko, Putjata, Gandelmann, Ж. **48**, 1860; *C.* **1923** I, 1590. — Hydrojodid. F: 172° (P.-K., P., G.). Löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — $2C_{10}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Ziemlich schwer löslich in Wasser (P.-K., P., G.). — $2C_{10}H_{19}ON + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Schmilzt entgegen den Angaben von Guareschi (*Atti Accad. Torino* **29**, 685; *B.* **28** Ref., 160) sehr hoch (P.-K., P., G.).

1-Nitroso-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), N-Nitroso-triacetonamin $C_9H_{16}O_2N_2$ = H_2C—CO—CH_2 / $(CH_3)_2C\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2$ (*S. 251*). Gibt bei der Einw. von Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure Triacetonamin-oxim (Clarke, Francis, *B.* **45**, 2064). Geht durch katalytische Einw. von Hydroxylionen unter Stickstoff-Entwicklung in Phoron über (Clibbens, Francis, *Soc.* **101**, 2358); Geschwindigkeit dieser Reaktion in Gegenwart von Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd in Wasser, Alkohol und Wasser-Alkohol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen: Cli., F., *Soc.* **101**, 2362, 2365; F., Geake, Roche, *Soc.* **107**, 1654, 1658, 1660; McBain, Bolam, *Soc.* **113**, 827; in Gegenwart von Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorid, -bromid, -jodid und -nitrat in Wasser bei 30°: F., G., R., *Soc.* **107**, 1664; in Gegenwart von Natriumacetat und Natriumpalmitat in Wasser mit und ohne Zusatz von Natriumhydroxyd bei 90°: McB., B.

3. ***5-Oxo-2-methyl-4.4-diäthyl-pyrrolidin, 2-Methyl-4.4-diäthyl-pyrrolidon-(5)*** $C_9H_{17}ON$ = $(C_2H_5)_2C$——CH_2 / $OC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Aus ω.ω-Diäthyl-ω-allyl-acetophenon durch Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol (Haller, Bauer, *C. r.* **160**, 543). — Krystalle. F: 49—50°. Kp_{16}: 144—146°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

6. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{19}ON$.

1. ***β-Methyl-ε-isopropyl-ε-caprolactam***, „Menthonisoxim" $C_{10}H_{19}ON$ = $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2$ / OC——NH——$CH\cdot CH(CH_3)_2$.

Inakt. Form, [dl-Menthon]-isoxim. *B.* Aus [dl-Menthon]-oxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 36) durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure (Wallach, *A.* **397**, 218). — F: 117° (W., Priv.-Mitt.).

2. ***4-Oxo-2.2-dimethyl-6-propyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-propyl-piperidon-(4), Butyrdiacetonamin*** $C_{10}H_{19}ON$ = $H_2C\cdot CO\cdot CH_2$ / $C_2H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-propyl-piperidon-(4), N-Nitroso-butyrdiacetonamin $C_{10}H_{18}O_2N_2$ = H_2C—CO—CH_2 / $C_2H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von saurem oxalsaurem Diacetonamin mit Butyraldehyd in siedendem Alkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Säuren (Evens, Gifford, Griffiths, *Soc.* **107**, 1674, 1675). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 44° (E., Gi., Gr.). — Geschwindigkeit der Zersetzung in Gegenwart von Natriumhydroxyd in Wasser bei 40°: Francis, Geake, Roche, *Soc.* **107**, 1662.

3. ***4-Oxo-2.2-dimethyl-6-isopropyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-isopropyl-piperidon-(4), Isobutyrdiacetonamin*** $C_{10}H_{19}ON$ = $H_2C\cdot CO\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-isopropyl-piperidon-(4), N-Nitroso-isobutyrdiacetonamin $C_{10}H_{18}O_2N_2$ = $\frac{H_2C—CO—CH_2}{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2}$ *(S. 253)*. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 56° (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* **107**, 1675). — Gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung 2.7-Dimethyl-octadien-(2.5)-on-(4) (E., GI., GR.); Geschwindigkeit der Zersetzung in Gegenwart von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd in Wasser bei 40 und 50°: FRANCIS, GEAKE, ROCHE, *Soc.* **107**, 1656, 1658, 1661.

4. ***6-Oxo-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidin, 2.3-Dimethyl-4-isopropyl-piperidon-(6)***, „β-Thujamenthonisoxim" $C_{10}H_{19}ON$ = $\frac{H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CH_3}{OC——NH——CH\cdot CH_3}$. Die im *Hptw. (S. 253)* unter dieser Formel aufgeführte Verbindung ist als α-Thujamenthonisoxim zu bezeichnen (WALLACH, *A.* **408**, 163). — *B.* Durch Erwärmen von β-Thujamenthonoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 39) mit Eisessig-Schwefelsäure (W., *A.* **408**, 171). — Krystalle (aus Wasser). F: 102°. — Liefert bei der Oxydation mit 1%iger Permanganat-Lösung Oxy-β-thujamenthonisoxim (Syst. No. 3239).

7. **4-Oxo-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-isobutyl-piperidon-(4), Isovalerdiacetonamin** $C_{11}H_{21}ON$ = $\frac{H_2C\cdot CO\cdot CH_2}{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2}$ *(S. 253)*. {Bei der Reduktion mit Natriumamalgam ... (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95622; *C.* **1898** I, 1048; *Frdl.* **5**, 780)}; HARRIES, *A.* **417**, 126).

Oxim $C_{11}H_{22}ON_2$ = $\frac{H_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC——NH——C(CH_3)_2}$ *(S. 253)*. Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther). 1 g löst sich in 0,8 g siedendem Alkohol und in 0,4 g siedendem Äther (HARRIES, *A.* **417**, 128). — $C_{11}H_{22}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 238°. — $C_{11}H_{22}ON_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 222°.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidon-(4), N-Nitroso-isovalerdiacetonamin $C_{11}H_{20}O_2N_2$ = $\frac{H_2C—CO—CH_2}{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Durch Behandlung von Isovalerdiacetonamin-oxalat mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* **107**, 1674, 1675). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 59° (E., GI., GR.). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 50°: FRANCIS, GEAKE, ROCHE, *Soc.* **107**, 1662.

8. **4-Oxo-2.2-dimethyl-6-n-hexyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-n-hexyl-piperidon-(4), Önanthdiacetonamin** $C_{13}H_{25}ON$ = $\frac{H_2C\cdot CO\cdot CH_2}{CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2}$.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-n-hexyl-piperidon-(4), N-Nitroso-önanthdiacetonamin $C_{13}H_{24}O_2N_2$ = $\frac{H_2C—CO—CH_2}{CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Durch Behandlung von Önanthdiacetonamin-oxalat mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* **107**, 1674, 1675). — Öl.

2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_7H_{11}ON$.

1. ***3-Oxo-nortropan, Nortropanon-(3), Nortropinon*** $C_7H_{11}ON$, Formel I.

I.
```
H2C—CH—CH2
 |   NH  CO
H2C—CH—CH2
```

II.
```
H2C—CH——CH2
 |  N·CH3 CO
H2C—CH——CH2
```

Tropanon-(3), Tropinon $C_8H_{13}ON$, Formel II *(S. 258)*. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Succindialdehyd, Aceton und Methylamin in wäßr. Lösung (ROBINSON, *Soc.* **111**, 766). Beim Erhitzen der sauren Lösung des Reaktionsprodukts aus Succindialdehyd, Methylamin und aceton-α.α'-dicarbonsaurem Calcium bezw. Aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylester (R.). — Liefert beim Kochen mit Piperonal in wäßrig-alkoholischer Kalilauge 2.4-Dipiperonylidentropinon (Nachweis kleinster Mengen Tropinon) (R., *Soc.* **111**, 765).

2. ***Lactam der 4-Amino-hexahydrobenzoesäure (?)*** $C_7H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei raschem Erhitzen von 4-Amino-hexahydrobenzoesäure (HOUBEN, PFAU, *B.* **49**, 2297). — Nadeln (aus Ligroin). Schmeckt bitter. F: 191—192°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther und kaltem Ligroin.

```
H2C—CH—CO
 |   CH2  |
 |   |    |   (?)
 |   CH2  |
H2C—CH—NH
```

2. 3-Oxo-granatanin, Granatonin $C_8H_{13}ON$, Formel I.

N-Methyl-granatonin, Pseudopelletierin $C_9H_{15}ON$, Formel II (*S. 261*). Zur Darstellung aus der Rinde des Granatapfelbaums vgl. HESS, EICHEL, *B.* **50**, 380, 1391, 1395; H., *B.* **52**, 1012. — Krystalle (aus Petroläther). F: 53—54° (H., EI., *B.* **50**, 381). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 0° N-Methyl-granatolin (WERNER, *Am. Soc.* **40**, 671). — Physiologisches Verhalten: LOUP, *C.* **1916 II**, 1030. — Hydrochlorid. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 419. — Sulfat. Brechungsindices der Krystalle: B. — Pikrat $C_9H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 252—253° (Zers.) (H., *B.* **52**, 1011).

```
    H2C—CH—CH2              H2C—CH———CH2
I.  H2C  NH  CO        II.  H2C  N·CH3  CO
    H2C—CH—CH2              H2C—CH———CH2
```

3. Oxo-Verbindungen $C_9H_{15}ON$.

1. ***3.3¹-Imino-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2), Anhydro-campherphoronhydroxylamin*** $C_9H_{15}ON$ =

```
(CH3)2C     CH2·CH2
       \   /
   HN—C(   |
           CO—CH·CH3
```

B. Aus Campherphoronhydroxylamin beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther (FRANCESCONI, SANNA, *G.* **45 I**, 40). — Coniinähnlich riechendes Öl. n_D: 1,468. Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Reduziert FEHLINGsche Lösung erst in der Hitze. Liefert bei der Einw. von Wasser Campherphoronoxim (F., S.; S., *G.* **59** [1929], 232).

2. ***Lactam der 5-Amino-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Lactam der Aminodihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—CH————CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—C(CH3)—NH
```

Aktive Form (*S. 264*). *B.* Aus Aminodihydro-α-campholytsäure (aus rechtsdrehender β-Campheramidsäure) bei der trocknen Destillation oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 1072; **37**, 201) oder aus ihrem Hydrochlorid beim Behandeln mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (N., P., *Am. Soc.* **37**, 201). Aus Isoaminodihydro-α-campholytsäure beim Erhitzen auf 250—300° (NOYES, KNIGHT, *Am. Soc.* **32**, 1672) oder aus ihrem Hydrochlorid beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (NOYES, NICKELL, *Am. Soc.* **36**, 125). — F: 191° (N., N.). $[\alpha]_D$: +74,2° (Alkohol; c = 10) (N., N.).

N-Nitrosoderivat $C_9H_{14}O_2N_2 = C_9H_{14}ON\cdot NO$. *B.* Aus dem aktiven Lactam bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure (NOYES, KNIGHT, *Am. Soc.* **32**, 1672; N., POTTER, *Am. Soc.* **34**, 1072). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188—189° (bei schnellem Erhitzen) (N., P., *Am. Soc.* **34**, 1072). $[\alpha]_D^{25}$: —83,3° (Alkohol; c = 2,5) (N., P., *Am. Soc.* **37**, 201). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (N., KN.). Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge d-trans-Oxydihydro-α-campholytsäure, linksdrehende α-Campholytsäure, d-Campholytolacton und Isolaurolen (?) (N., P., *Am. Soc.* **34**, 1073).

3. ***Lactam der 3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Lactam der Aminolauronsäure*** $C_9H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———NH
```

Aktives Lactam (*S. 264*). *B.* Aus dem N-Acetylderivat (s. u.) durch Behandeln mit Natronlauge (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **37**, 196). — $[\alpha]_D^{20}$: —60,6° (Wasser; c = 0,5). — Wird beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure zur Aminosäure aufgespalten.

N-Methylderivat $C_{10}H_{17}ON = C_9H_{14}ON\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bariumsalz des N-Carboxymethylderivats (S. 277) durch Erhitzen mit Bariumhydroxyd im Stickstoffstrom auf 300° (WEIR, *Soc.* **99**, 1274). — Wachsartige Masse.

N-Acetylderivat $C_{11}H_{17}O_2N = C_9H_{14}ON\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Hydrochlorids der Aminolauronsäure (aus rechtsdrehender α-Campheramidsäure) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **37**, 196). — Öl. Kp: 260—262°. $[\alpha]_D$: +72,7° (Alkohol; c = 11).

N-Benzoylderivat $C_{16}H_{19}O_2N = C_9H_{14}ON\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-aminolauronsäure beim Behandeln mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid (WEIR, *Soc.* **99**, 1276). — Krystalle (aus Ligroin). F: 71—72°. Kp_{15}: 250°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwer in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D^{19}$: —69,1° (Alkohol; c = 1,5).

N-Carboxymethyl-derivat $C_{11}H_{17}O_3N = C_9H_{14}ON\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schmelzen von N-Carboxymethyl-aminolauronsäure (WEIR, *Soc.* **99**, 1274). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 142—143°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther und Ligroin. $[\alpha]_D^{19}$: —22,2° (Wasser; c = 1,5), —11,6° (Alkohol; c = 1,5).

N-Nitrosoderivat $C_9H_{14}O_2N_2 = C_9H_{14}ON\cdot NO$ *(S. 264).* $[\alpha]_D^{24}$: +153° (Alkohol; c = 2,5) (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **37**, 197).

4. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{17}ON$.

1. ***4.8-Imino-p-menthanon-(3), α-Anhydropulegonhydroxylamin*** $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2-CO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{NH}$ *(S. 265).* *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Pulegonhydroxylamin in Äther (FRANCESCONI, SANNA, *G.* **45** I, 37).

2. ***Lactam der 1.2.2-Trimethyl-3-aminomethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Lactam der „α-Aminocampholsäure", α-Camphidon*** $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 266).* *B.* Aus dem Hydrochlorid der „α-Aminocampholsäure" (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 528) durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **37**, 199). — $[\alpha]_D^{25}$: —33,9° (Alkohol; c = 5).

$H_2C—C(CH_3)—CO$; $C(CH_3)_2$; NH ; $H_2C—CH——CH_2$

N-Nitroso-α-camphidon $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>N\cdot NO$ *(S. 266).* F: 125—126°; $[\alpha]_D^{25}$: —59,0° (Alkohol; c = 2,5) (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **37**, 200).

3. ***Lactam der 1.2.2-Trimethyl-1-aminomethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Lactam der „β-Aminocampholsäure", β-Camphidon*** $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 266).* *B.* Aus dem Hydrochlorid der „β-Aminocampholsäure" (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 529) durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **37**, 202). — F: 234—235°. $[\alpha]_D^{25}$: +63,2° (Alkohol; c = 5).

$H_2C—C(CH_3)—CH_2$; $C(CH_3)_2$; NH ; $H_2C—CH——CO$

N-Nitroso-β-camphidon $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>N\cdot NO$ *(S. 267).* F: 164—165°. $[\alpha]_D^{25}$: + 103° (Alkohol; c = 2,5) (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **37**, 203).

5. Lactam der ε-Amino-ε-cyclohexyl-n-capronsäure $C_{12}H_{21}ON$ =

$H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH-CO-CH_2}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Aus dem Oxim des 1-Cyclohexyl-cyclohexanons-(2) durch kurzes Erwärmen mit starker Schwefelsäure (WALLACH, OST, *A.* **389**, 170). — Krystalle (aus Methanol). F: 145—146°. Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr auf 130—140° ε-Amino-ε-cyclohexyl-n-capronsäure.

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

1. 3-Oxo-pyrrolenin $C_4H_3ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC——CO}{HC\cdot N:CH}$.

3-Oximino-pyrrolenin (3-Nitroso-pyrrol) $C_4H_4ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC——C:N\cdot OH}{HC\cdot N:CH}$ *(S. 268).* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßr. Lösung des Natriumsalzes erhält man „Nitrosopyrrolschwarz" (schwarzes Pulver; fast unlöslich in sämtlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien; verbrennt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung roter Dämpfe; wird in alkal. Lösung durch Permanganat oxydiert) (ANGELI, CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** I, 275; *G.* **47** I, 209; vgl. C., *R. A. L.* [5] **26** II, 129; *G.* **47** II, 179).

2. Oxo-Verbindungen C_5H_5ON.

1. *2-Oxo-1.2-dihydro-pyridin, Pyridon-(2), α-Pyridon* C_5H_5ON = $\begin{matrix} HC:CH\cdot CH \\ OC\cdot NH\cdot CH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-pyridin, S. 202.

N-Methyl-α-pyridon $C_6H_7ON = CH_3\cdot NC_5H_4:O$ *(S. 268)*. *B.* Zur Bildung aus den Salzen des N-Methyl-pyridiniumhydroxyds durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung vgl. DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 433; FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 690. N-Methyl-α-pyridon entsteht in sehr guter Ausbeute bei der elektrolytischen Oxydation von N-Methyl-pyridinium-methylsulfat in alkal. Lösung mit Eisen-Elektroden in Gegenwart von etwas Kaliumferricyanid (O. FISCHER, NEUNDLINGER, *B.* **46**, 2545; NEU., CHUR, *J. pr.* [2] **89**, 466; F., CH., *J. pr.* [2] **93**, 363). — Riecht aromatisch, schmeckt bitter brennend (F., CH.). Nadeln. F: 7°; Kp_{740}: 250°; Kp_{10}: 121° (F., CH.; N., CH.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (F., CH.; N., CH.). — Färbt sich bei längerem Aufbewahren am Licht schwach grünlichgelb bis bräunlich (F., CH.). Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an (F., CH.; N., CH.). Gibt bei Behandlung mit Chlor 1-Methyl-3.5-dichlor-pyridon-(2) (F., CH.). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid je nach den Reaktionsbedingungen 2-Chlor-pyridin oder neben diesem 2.5-Dichlor-pyridin (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 390). Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(2) (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 440; N., CH.) und eine unbeständige bromhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 142° (N., CH.). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure entsteht 1-Methyl-5-nitro-pyridon-(2) (F., CH.; vgl. TSCHITSCHIBABIN, KONOWALOWA, *B.* **58** [1925], 1713), beim Eindampfen mit 62%iger Salpetersäure 1-Methyl-3.5-dinitro-pyridon-(2) (F., CH.). — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung, die nach dem Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd über Grün in Blau übergeht; bei längerem Aufbewahren färbt sich die Lösung rotviolett (SPÄTH, *M.* **40**, 26). — $C_6H_7ON + HCl$. Nadeln. F: 166° (N., CH.; F., CH.). Färbt sich am Licht rötlich. — $C_6H_7ON + HBr$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 174° (N., CH.; F., CH.). — Chloroplatinat. Orangegelbe Nadeln. F: 141° (N., CH.; F., CH.). — Verbindung mit 4-Nitro-phenol $2C_6H_7ON + C_6H_5O_3N$. Krystalle. F: 62° (F., CH.). — Pikrat $C_6H_7ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (N., CH.; F., N.; F., CH.). — Styphnat $C_6H_7ON + C_6H_3O_8N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (N., CH.; F., CH.). — Verbindung mit Hydrochinon $2C_6H_7ON + C_6H_6O_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 118° (N., CH.; F., CH.). — Pikrolonat $C_6H_7ON + C_{10}H_8O_5N_4$. Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (N., CH.; F., CH.).

N-Methyl-α-pyridon-anil $C_{12}H_{12}N_2 = CH_3\cdot NC_5H_4:N\cdot C_6H_5$ *(S. 269)*. *B.* Aus dem Hydrojodid beim Behandeln mit Natronlauge (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 394). — Gelbe Krystalle. Sintert bei 60°, F: 67°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Hydrojodid $C_{12}H_{12}N_2 + HI$ bezw. 2-Anilino-pyridin-jodmethylat $(I)(CH_3)NC_5H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Anilino-pyridin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (ST., D.). Leicht löslich in Wasser.

N-Methyl-α-pyridon-[2-oxy-anil] $C_{12}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot NC_5H_4:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. Eine Verbindung, der diese Konstitution zukommt, wird von DIEPOLDER, DEUERLEIN, *J. pr.* [2] **106** [1923], 48 beschrieben; die von STEINHÄUSER, DIEP., *J. pr.* [2] **93**, 397 als N-Methyl-α-pyridon-[2-oxy-anil] aufgefaßte Verbindung muß daher eine andere Konstitution besitzen (DIEP., DEU.).

N-Propyl-α-pyridon $C_8H_{11}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NC_5H_4:O$. *B.* Durch Oxydation von Pyridin-brompropylat mit Kaliumferricyanid in Gegenwart von Natronlauge (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 437). — Hellgelbes Öl von widrigem pilzartigem Geruch. Kp_{730}: 263—264° (korr.). Mischbar mit allen Lösungsmitteln.

N-Isobutyl-α-pyridon $C_9H_{13}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NC_5H_4:O$. *B.* Durch Oxydation von Pyridin-jodisobutylat mit Kaliumferricyanid in Gegenwart von Natronlauge (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 437). — Hellgelbes Öl. Kp_{725}: 264—265°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

N-Isoamyl-α-pyridon $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_5H_4:O$. *B.* Durch Oxydation von Pyridin-jodisoamylat mit Kaliumferricyanid in Gegenwart von Natronlauge (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 438). — Nach Petersilie riechendes Öl. Kp_{730}: 283—284°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-3.5-dichlor-pyridon-(2) $C_6H_5ONCl_2$ = $\begin{matrix} ClC{=}CH{-}CCl \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Methyl-α-pyridon (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 371). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 141°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° 2.3.5-Trichlor-pyridin.

1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(2) $C_6H_5ONBr_2$ = $\begin{matrix} BrC{=}CH{-}CBr \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Brom-pyridin-jodmethylat durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung und Bromierung des Reaktionsprodukts in essigsaurer Lösung (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 439). Aus 3.5-Dibrom-pyridin durch Behandeln mit Dimethylsulfat und nachfolgende Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (D., K.). Aus N-Methyl-α-pyridon durch Einw. von Brom in Eisessig (D., K.; NEUNDLINGER, CHUR, *J. pr.* [2] **89**, 474). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180° (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 371), 176° (D., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (D., K.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid und Phosphortribromid im Rohr auf 150° 2.3.5-Tribrom-pyridin (F., CH.).

1-Methyl-5-nitro-pyridon-(2) $C_6H_6O_3N_2$ = $\begin{matrix} HC{=}CH{-}C\cdot NO_2 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, KONOWALOWA, *B.* **58** [1925], 1713. — *B.* Aus N-Methyl-α-pyridon durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 369). — Krystalle (aus Alkohol + Äther oder Benzol + Äther). F: 172° (F., CH.). — Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Zinkstaub erst rotviolett, dann grün; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser geht die Farbe in Blau über.

1-Methyl-3.5-dinitro-pyridon-(2) $C_6H_5O_5N_3$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C{=}CH{-}C\cdot NO_2 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Aus N-Methyl-α-pyridon beim Eintragen in überschüssige 62%ige Salpetersäure (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 370). — Fast farblose Nadeln oder Blättchen (aus Chloroform, Eisessig oder Benzol). F: 178°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, leichter in Benzol, Eisessig und Chloroform. Löslich in Alkali, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak mit braunroter bis roter Farbe; zersetzt sich allmählich in alkal. Lösung.

2. ***4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin, Pyridon-(4), γ-Pyridon*** C_5H_5ON = $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CH \\ HC\cdot NH\cdot CH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-pyridin, S. 203.

N-Methyl-γ-pyridon $C_6H_7ON = CH_3\cdot NC_5H_4{:}O$ *(S. 269).* Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Methyl-4-oxy-piperidin (EMMERT, D. R. P. 292871; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 863).

3. ***2-Formyl-pyrrol, Pyrrol-aldehyd-(2), α-Pyrrolaldehyd*** C_5H_5ON = $\begin{matrix} HC{-}{-}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CHO \end{matrix}$ *(S. 270).* *B.* Bei der Einw. von Äthylformiat, Propylformiat oder Isoamylformiat auf Pyrrolmagnesiumhalogenid in Äther (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. **46**, 1407; *B.* **47**, 2653). Bei der Einw. von Isoamylformiat auf Pyrrolmagnesiumjodid oder auf Pyrrol bei Gegenwart von Natrium in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 66, 68). — F: 46—47° (A.). Kp: 217—219° (TSCH., T.). — Kondensiert sich mit Aceton in verd. Kalilauge zu 2-[β-Acetyl-vinyl]-pyrrol; reagiert analog mit anderen Ketonen vom Typus $CH_3\cdot CO\cdot R$ (LUBRZYNSKA, Ж. **49**, 241; *Soc.* **109**, 1119). Liefert mit Phenylhydroxylamin in siedendem Alkohol α-Pyrrol-aldoxim-N-phenyläther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 198; AL., PASSERINI, *G.* **51** I, 282). — NaC_5H_4ON. Krystalle (ANGELI, AL., *R. A. L.* [5] **23** II, 99; AL., *R. A. L.* [5] **24** II, 197; AL., P.).

α-Pyrrolaldoxim-N-phenyläther $C_{11}H_{10}ON_2 = HNC_4H_3\cdot CH{:}N({:}O)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Pyrrolaldehyd beim Kochen mit Phenylhydroxylamin in Alkohol (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 198; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 282). — Schuppen (aus Benzol). F: 120°. Zersetzt sich am Sonnenlicht.

α-Pyrrolaldehyd-semicarbazon $C_6H_8ON_4 = HNC_4H_3\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 183,5° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. **46**, 1407; *B.* **47**, 2653).

α-Pyrrolaldazin $C_{10}H_{10}N_4 = HNC_4H_3\cdot CH{:}N\cdot N{:}CH\cdot C_4H_3NH$. *B.* Aus α-Pyrrolaldehyd und Hydrazin (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 67; PASCAL, *Bl.* [4] **15**, 452). — Gelbe Nadeln (aus Benzol); schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 170° (schwache Zers.) (A.). Fahlrote Blättchen (aus Alkohol); schmilzt bei raschem Erhitzen bei 162° (Zers.) (P.). Löslich in Wasser (P.; vgl. A.).

N-Methyl-α-pyrrolaldehyd $C_6H_7ON = CH_3\cdot NC_4H_3\cdot CHO$. *B.* Beim Schütteln von α-Pyrrolaldehyd mit Dimethylsulfat und Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **46**, 2509). Durch Erhitzen der Natriumverbindung des α-Pyrrolaldehyds mit Methyljodid auf 100° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 198; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 283). — Öl. Kp_{22}: 87—90° (A., P.). —

Liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd in wäßr. Lösung oder mit Permanganat N-Methyl-pyrrol-α-carbonsäure (F.).

N-Methyl-α-pyrrolaldehyd-phenylhydrazon $C_{12}H_{13}N_3 = CH_3\cdot NC_4H_3\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol oder verd. Methanol). F: 123° (unkorr.) (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 198; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 284), 127—128° (korr.) (E. FISCHER, *B.* **46**, 2509). Leicht löslich in Äther und warmem Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Wasser (F.).

N-Methyl-α-pyrrolaldehyd-azin $C_{12}H_{14}N_4 = CH_3\cdot NC_4H_3\cdot CH{:}N\cdot N{:}CH\cdot C_4H_3N\cdot CH_3$. Strohgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 120° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 198; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 283). Ziemlich leicht löslich in Äther, schwer in Wasser. — Löslich in Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

N-[3-Nitro-phenyl]-α-pyrrolaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{17}H_{12}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_3\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 271)*. — $C_{17}H_{12}O_4N_4 + HClO_4 + C_2H_6O$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (Zers.) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 223). Löslich in Alkohol mit roter Farbe.

3. Oxo-Verbindungen C_6H_7ON.

1. ***2-Acetyl-pyrrol, Methyl-α-pyrryl-keton*** $C_6H_7ON = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 271)*. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Pyrrol in Äther (HESS, *B.* **48**, 1973) oder auf Pyrrolmagnesiumjodid in Äther (ODDO, *G.* **40** II, 356; *B.* **43**, 1014). Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Äthylacetat in Äther (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. **46**, 1400; *B.* **47**, 2648). Aus Pyrrolmagnesiumjodid und Acetanhydrid in Äther (ODDO, DAINOTTI, *G.* **42** I, 729). Durch Kochen von Di-α-pyrroyl-methan mit 40%iger Kalilauge (O., D., *G.* **42** I, 723). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol Methyl-α-pyrrolidyl-carbinol (HESS, *B.* **46**, 3123; BAYER & Co., D. R. P. 282456; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 799).

Methyl-α-pyrryl-keton-semicarbazon $C_7H_{10}ON_4 = HNC_4H_3\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 190° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. **46**, 1401; *B.* **47**, 2649).

Methyl-α-pyrryl-ketazin $C_{12}H_{14}N_4 = HNC_4H_3C(CH_3){:}N\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_4H_3NH$. *B.* Durch Kochen von 2-Acetyl-pyrrol mit Hydrazinhydrat (KNORR, HESS, *B.* **45**, 2633). — Prismatische Säulen (aus Alkohol). F: 213° (korr.). Schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol und in Aceton. Löslich in Essigsäure und verd. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 200—210° 2-Methyl-pyrrol.

1-Methyl-2-acetyl-pyrrol, Methyl-[N-methyl-α-pyrryl]-keton $C_7H_9ON = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 272)*. *B.* Aus N-Methyl-pyrrol und Acetylchlorid in Äther (ODDO, *G.* **44** I, 711; *B.* **47**, 2431; vgl. HESS, WISSING, *B.* **47**, 1422; H., *B.* **48**, 1969). Durch Erhitzen der Natriumverbindung des 2-Acetyl-pyrrols mit Methyljodid im Rohr auf 100° (TRONOW, Ж. **49**, 275; *C.* **1923** III, 775). — Kp_{752}: 200—202° (O.); Kp_{739}: 199—201° (T.); Kp_{15}: 75—76° (korr.) (H., W.). D_4^{15}: 1,0445; n_D^{15}: 1,5403 (T.).

Methyl-[N-methyl-α-pyrryl]-keton-semicarbazon $C_8H_{12}ON_4 = CH_3\cdot NC_4H_3\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 214—215° (TRONOW, Ж. **49**, 276; *C.* **1923** III, 775).

2-Chloracetyl-pyrrol, Chlormethyl-α-pyrryl-keton $C_6H_6ONCl = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_2Cl \end{matrix}$. *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Chloracetylchlorid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 260). — Nadeln (aus Ligroin). F: 115°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkalilauge. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in soda-alkalischer Lösung α-Pyrrylglyoxylsäure. Gibt beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 90—95° 2-Aminoacetyl-pyrrol. — Greift die Epidermis und die Schleimhäute an. — AgC_6H_5ONCl. Schmutzig weißes Pulver. Löslich in überschüssigem Ammoniak.

2-Bromacetyl-pyrrol, Brommethyl-α-pyrryl-keton $C_6H_6ONBr = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_2Br \end{matrix}$. *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Bromessigsäurechlorid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 265). — Nadeln (aus Ligroin). F: 96°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Greift die Epidermis und die Schleimhäute an.

2-Jodacetyl-pyrrol, Jodmethyl-α-pyrryl-keton $C_6H_6ONI = \begin{array}{l}HC\text{——}CH\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_2I\end{array}$. *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Jodessigsäurechlorid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 266). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 81°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Greift die Epidermis und die Schleimhäute an.

2. ***3(oder 5)-Oxo-2.4-dimethyl-pyrrolenin*** $C_6H_7ON = \begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{——}CO\\ HC\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ oder $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{==}CH\\ OC\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$.

3(oder 5)-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-pyrrolenin bezw. **[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3 (oder 5)⟩-[2.4-dimethyl-pyrrol]** $C_{12}H_{13}O_3N_3S = NC_4H(CH_3)_2:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ bezw. $HNC_4H(CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **76**, 482). — Gelbbraune Nadeln.

3. ***3-Oxo-2.5-dimethyl-pyrrolenin*** $C_6H_7ON = \begin{array}{l}HC\text{——}CO\\ CH_3\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$.

3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-pyrrolenin bezw. **[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[2.5-dimethyl-pyrrol]** $C_{12}H_{13}O_3N_3S = \begin{array}{l}HC\text{——}C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\\ CH_3\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **76**, 482). — Orangefarbene Nädelchen.

4. Oxo-Verbindungen C_7H_9ON.

1. ***6-Oxo-2.4-dimethyl-1.6-dihydro-pyridin, 2.4-Dimethyl-pyridon-(6)*** $C_7H_9ON = \begin{array}{l}HC:C(CH_3)\cdot CH\\ OC\text{—}NH\text{—}C\cdot CH_3\end{array}$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin, S. 204.

1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6) $C_8H_{11}ON = \begin{array}{l}HC:C(CH_3)\cdot CH\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ *(S. 274)*. *B.* Aus 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf 270° (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* **107**, 797).

2. ***4-Oxo-2.6-dimethyl-1.4-dihydro-pyridin, 2.6-Dimethyl-pyridon-(4), Lutidon*** $C_7H_9ON = \begin{array}{l}HC\cdot CO\cdot CH\\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin, S. 204.

2.6-Dimethyl-pyridon-(4)-phenylhydrazon, Lutidon-phenylhydrazon $C_{13}H_{15}N_3 = HNC_5H_2(CH_3)_2:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 275)*. *B.* Beim Erwärmen von Lutidon mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in essigsaurer Lösung (SCHÖTTLE, Ж. **43**, 1192; *C.* **1912** I, 74).

1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4), N-Methyl-lutidon $C_8H_{11}ON = CH_3\cdot NC_5H_2(CH_3)_2:O$ *(S. 275)*. Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr 4-Oxy-1.2.6-trimethyl-piperidin (EMMERT, D. R. P. 292871: *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 863).

3. ***2-Propionyl-pyrrol, Äthyl-α-pyrryl-keton*** $C_7H_9ON = \begin{array}{l}HC\text{——}CH\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot C_2H_5\end{array}$ *(S. 276)*. *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Propionsäureäthylester in Äther (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. **46**, 1402; *B.* **47**, 2648). Aus Pyrrolmagnesiumjodid und Propionylchlorid in Äther, neben geringen Mengen einer bei 72—73° schmelzenden Verbindung (ODDO, *G.* **40** II, 358; *B.* **43**, 1015). — Flüchtig mit Wasserdampf (O.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol 2-[α-Oxy-propyl]-pyrrolidin (HESS, *B.* **46**, 3124; BAYER & Co., D. R. P. 282456; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 800).

Phenylhydrazon $C_{13}H_{15}N_3 = HNC_4H_3\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Propionyl-pyrrol mit Phenylhydrazinacetat in verd. Alkohol (ODDO, *G.* **40** II, 359; *B.* **43**, 1016). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111—112° (O.), 105—106° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. **46**, 1402; *B.* **47**, 2649). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Petroläther.

Semicarbazon $C_8H_{12}ON_4 = HNC_4H_3\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Wasser). F: 181° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. **46**, 1402; *B.* **47**, 2650).

1-Methyl-2-propionyl-pyrrol, Äthyl-[N-methyl-α-pyrryl]-keton $C_8H_{11}ON$ = HC——CH / HC·N(CH₃)·C·CO·C₂H₅ ($\overset{HC\text{———}CH}{HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot C_2H_5}$). *B.* Aus N-Methyl-pyrrol und Propionylchlorid bei Gegenwart von Äthylmagnesiumbromid (HESS, WISSING, *B.* **47**, 1423; vgl. ODDO, *B.* **47**, 2431; *G.* **44** I, 711). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{12}: 90—91° (korr.) (H., W.).

4. ***5-Oxo-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin*** $C_7H_9ON = \overset{CH_3\cdot C\text{==}C\cdot CH_3}{OC\cdot N:C\cdot CH_3}$.

5-Phenylhydrazono-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin bezw. 5-Benzolazo-2.3.4-trimethyl-pyrrol $C_{13}H_{15}N_3 = \overset{CH_3\cdot C\text{==}C\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot N:C\cdot CH_3}$ bezw. $\overset{CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-pyrrol und Benzoldiazoniumchlorid in Äther (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 67). — Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem verd. Alkohol). F: 165—166°.

5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin bezw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2.3.4-trimethyl-pyrrol] $C_{13}H_{15}O_3N_3S = \overset{CH_3\cdot C\text{==}C\cdot CH_3}{HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\cdot N:C\cdot CH_3}$ bezw. $\overset{CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3}{HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in Salzsäure (H. FISCHER, HAHN, *H.* **84**, 258). — Gelbe Nadeln. Die alkoh. Lösung wird an der Luft grün.

5. ***4-Oxo-2.3.5-trimethyl-pyrrolenin*** $C_7H_9ON = \overset{OC\text{——}C\cdot CH_3}{CH_3\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3}$.

4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.5-trimethyl-pyrrolenin bezw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.3.5-trimethyl]-pyrrol $C_{13}H_{15}O_3N_3S = \overset{HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3}{CH_3\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3}$ bezw. $\overset{HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3}{CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2.3.5-Trimethyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 470). — Rote Krystalle.

6. ***3.5-Dimethyl-2-formyl-pyrrol, 3.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(2)*** $C_7H_9ON = \overset{HC\text{——}C\cdot CH_3}{CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CHO}$. *B.* In geringer Menge aus 2.4-Dimethyl-pyrrol-magnesiumhalogenid und Ameisensäureisoamylester in siedendem Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 196; ALESSANDRI, PASSERINI, *G.* **51** I, 277). — Prismen (aus Petroläther). F: 89°. Ziemlich leicht löslich in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 3.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(2) (A.).

Oxim $C_7H_{10}ON_2 = HNC_4H(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. Krystalle (aus Benzin). F: 131°; ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol (A., *R. A. L.* [5] **24** II, 196; A., P., *G.* **51** I, 278).

Phenylhydrazon $C_{13}H_{15}N_3 = HNC_4H(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Unbeständige gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 74° (Zers.) (A., P., *G.* **51** I, 278).

Azin $C_{14}H_{18}N_4 = HNC_4H(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot N:HC\cdot C_4H(CH_3)_2NH$. *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(2) mit Hydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (A., P., *G.* **51** I, 278). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 242° (Zers.).

1.3.5-Trimethyl-pyrrol-aldehyd-(2) $C_8H_{11}ON = \overset{HC\text{———}C\cdot CH_3}{CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CHO}$. *B.* Durch Erhitzen der Natriumverbindung des 3.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyds-(2) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (A., *R. A. L.* [5] **24** II, 197; A., P., *G.* **51** I, 278). — Wurde nicht rein erhalten.

Oxim $C_8H_{12}ON_2 = CH_3\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. Prismen (aus Benzin). F: 145° (A., *R. A. L.* [5] **24** II, 197; A., P., *G.* **51** I, 279).

7. ***2.5-Dimethyl-3-formyl-pyrrol, 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3)*** $C_7H_9ON = \overset{HC\text{——}C\cdot CHO}{CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3}$ *(S. 276)*. *B.* In geringer Menge aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-

magnesiumjodid und Ameisensäureäthylester in siedendem Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 196; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 274) oder beim Erhitzen von 1-Formyl-2.5-dimethyl-pyrrol auf 200—210° (A., P., *G.* **51** I, 275). — Gibt beim Anfeuchten mit konz. Salzsäure eine unbeständige, bei 60° schmelzende Masse (PILOTY, KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2536). Gibt beim Erwärmen mit 2.5-Dimethyl-pyrrol in konz. Salzsäure die Verbindung

HC——C——CH═══C——CH
CH₃·C·NH·C·CH₃   CH₃·C:N·C·CH₃

(Syst. No. 3484) (P., K., W.). — Zeigt die Fichtenspanreaktion (P., K., W.).

1.2.5-Trimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) $C_8H_{11}ON = CH_3 \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Erwärmen der Natriumverbindung des 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyds-(3) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 197; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 276). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 96°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine bräunliche Färbung (A., P.).

5. Oxo-Verbindungen $C_8H_{11}ON$.

1. ***2-Butyryl-pyrrol, Propyl-α-pyrryl-keton*** $C_8H_{11}ON$ = HC——CH / HC·NH·C·CO·CH₂·C₂H₅. *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Buttersäureäthylester in Äther (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. **46**, 1402; *B.* **47**, 2650). Aus Pyrrolmagnesiumjodid und Buttersäurechlorid in Äther (ODDO, *G.* **40** II, 359; *B.* **43**, 1016). — Krystalle (aus Wasser). F: 48° (TSCH., T.), 48,5° (O.). Kp: 235° (TSCH., T.), 235—237° (O.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther; löslich in Alkalilauge (O.). — Zerfließt beim Aufbewahren an der Luft (TSCH., T.). Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung α-Pyrrylglyoxylsäure (O.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man Propyl-α-pyrrolidyl-carbinol (HESS, MERCK, UIBRIG, *B.* **48**, 1902; H., U., EICHEL, *B.* **50**, 346 Anm. 1). — $AgC_8H_{10}ON$. Weißer Niederschlag; schwärzt sich am Licht (O.).

Phenylhydrazon $C_{14}H_{17}N_3 = HNC_4H_3 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 80,5° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. **46**, 1403; *B.* **47**, 2650; ODDO, *G.* **40** II, 361; *B.* **43**, 1017). — Löslich in warmem Benzol, leichter löslich in Alkohol (O.).

Semicarbazon $C_9H_{14}ON_4 = HNC_4H_3 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 131° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. **46**, 1403; *B.* **47**, 2650).

2. ***5-Oxo-2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrolenin*** $C_8H_{11}ON$ = C₂H₅·C═C·CH₃ / OC·N:C·CH₃.

5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrolenin bezw. **[Benzolsulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrol]** $C_{14}H_{17}O_3N_3S$ = C₂H₅·C═C·CH₃ / HO₃S·C₆H₄·NH·N:C·N:C·CH₃ bezw. C₂H₅·C——C·CH₃ / HO₃S·C₆H₄·N:N·C·NH·C·CH₃. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **76**, 483). — Orangegelbe Nadeln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe.

3. ***2.3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol*** $C_8H_{11}ON$ = CH₃·C——C·CO·CH₃ / CH₃·C·NH·CH. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(5) auf 215° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (PILOTY, BLÖMER, *B.* **45**, 3750). — Prismatische Tafeln (aus Wasser). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad eine bei 216° schmelzende Verbindung, die beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 160° 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol liefert (P., B.). Beim Kochen mit Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat-Lösung erhält man [4.5-Dimethyl-pyrroyl-(3)]-brenztraubensäureäthylester und ein rotes Pulver (P., WILL, *B.* **46**, 2611).

4. ***5-Oxo-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin*** $C_8H_{11}ON$ = CH₃·C═C·C₂H₅ / OC·N:C·CH₃.

5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin bezw. **5-Benzolazo-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol** $C_{14}H_{17}N_3$ = CH₃·C═C·C₂H₅ / C₆H₅·NH·N:C·N:C·CH₃ bezw. CH₃·C——C·C₂H₅ / C₆H₅·N:N·C·NH·C·CH₃. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol

in Äther beim Schütteln mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung (GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **45**, 454). — $C_{14}H_{17}N_3 + HCl$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich von 120° an.

5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin bezw. **[Benzolsulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol]** $C_{14}H_{17}O_3N_3S$ =

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C\!=\!\!=\!C\cdot C_2H_5 \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\!:\!C\cdot N\!:\!C\cdot CH_3 \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c} CH_3\cdot C\!-\!\!-\!C\cdot C_2H_5 \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N\!:\!N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$$

B. Aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol und p-Diazobenzolsulfonsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1982; *H.* **77**, 200).

5. ***2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol*** $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\!-\!\!-\!C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ *(S. 277).*

Lagert sich beim Erhitzen im Rohr auf 300° in 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol um (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **21** I, 657). Gibt mit Brom in Eisessig 5-Brom-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **87**, 268). Liefert beim Erwärmen mit Chloroform und methylalkoholischer Kalilauge eine bei 265° schmelzende Verbindung, die beim Behandeln mit heißer konzentrierter Salzsäure in das Hydrochlorid der Verbindung

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot CO\cdot C\!-\!\!-\!C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C\!=\!\!=\!C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\!-\!\!-\!CH\!=\!\!=\!C\cdot N\!:\!C\cdot CH_3 \end{array}$$

(Syst. No. 3593) übergeht (PILOTY, KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2541). Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 200° 2.4-Dimethyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 14). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150—170° 2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** II, 454). Kondensiert sich mit Formaldehyd zu Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-methan (Syst. No. 3592); reagiert analog mit Acetaldehyd (C., *R. A. L.* [5] **20** II, 315; *G.* **42** I, 19; F., B., *H.* **87**, 262) und Propionaldehyd (C., B., *R. A. L.* [5] **21** I, 603). Gibt beim Kochen mit Glyoxal und konz. Salzsäure in Alkohol α.α.β.β-Tetrakis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-äthan und eine bei 185° schmelzende Verbindung (F., EISMAYER, *B.* **47**, 2026; F., *B.* **47**, 3274). Liefert beim Kochen mit Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat-Lösung [2.4-Dimethyl-pyrroyl-(3)]-brenztraubensäureäthylester (PILOTY, WILL, *B.* **46**, 2609). Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Alkohol 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrolenin (S. 346) (F., B., *H.* **76**, 480). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4298) (F., KROLLPFEIFFER, *H.* **82**, 268; F., Priv.-Mitt.; vgl. ODDO, *G.* **55** [1925], 242). Bei der Kondensation mit 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure erhält man die Verbindung

$$\begin{array}{c} HC\!-\!\!-\!C\!-\!\!-\!CH\!=\!\!=\!C\cdot N\!:\!C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C\!=\!\!=\!C\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} (?)$$

(Syst. No. 3569) (P., K., W.). Liefert beim Erhitzen mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Formaldehyd-Lösung bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Alkohol 2.4.2'.4'-Tetramethyl-3-acetyl-3'-carbäthoxy-dipyrryl-(5.5')-methan (Syst. No. 3696) (F., B., *H.* **87**, 261); reagiert analog mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Acetaldehyd (F., B., *H.* **87**, 266). Liefert bei der Einw. von Pyridin und Bromcyan in Methanol eine Verbindung $C_{27}H_{30}O_2N_6$ (s. u.) (F., ZIMMERMANN, *H.* **89**, 169; F., ERNST, *B.* **59** [1926], 139). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure eine intensive rote Färbung (F., MEYER-BETZ, *H.* **75**, 238). — Verhalten im Organismus: F., M.-B.

Verbindung $C_{27}H_{30}O_2N_6$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol, Bromcyan und Pyridin (H. FISCHER, ZIMMERMANN, *H.* **89**, 169; F., ERNST, *B.* **59** [1926], 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218° (Zers.) (F., E.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (F., E.).

Hydrazon $C_8H_{13}N_3 = HNC_4H(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\!:\!N\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol durch Kochen mit Hydrazinhydrat (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2765; **45**, 2631). — Sirup. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung in Stickstoff-Atmosphäre im Rohr auf 150—160° 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (K., H., *B.* **44**, 2765; WILLSTÄTTER, ASAHINA, *B.* **44**, 3709).

Azin, Methyl-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-ketazin $C_{16}H_{22}N_4 = HNC_4H(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\!:\!N\cdot N\!:\!C(CH_3)\cdot(CH_3)_2C_4HNH$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **44**, 3315). — Prismen (aus Alkohol). F: 222° (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *B.* **44**, 3708). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Äther und Ligroin; löslich in Eisessig und verd. Schwefelsäure mit gelber Farbe (F., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf ca. 210° 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol und 2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol (F., B., *B.* **44**, 3316; *H.* **77**, 192; KNORR, HESS, *B.* **45**, 2634). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung (F., B.). — Pikrat. Rötlichgelb. F: 208—210° (F., B.).

5-Brom-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol $C_8H_{10}ONBr = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ BrC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und Brom in Eisessig (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **87**, 268). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 165—166° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 210—220° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol. — Gibt beim Kochen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine intensive rote Färbung.

6. ***4-Oxo-2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin*** $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} OC\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$.

4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin bezw. **[Benzolsulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrol]** $C_{14}H_{17}O_3N_3S = \begin{array}{c} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol und p-Diazobenzolsulfonsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1984). — Bronzefarbene Krystalle.

7. ***4-Oxo-2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin*** $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} OC\text{——}C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$.

4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin bezw. **[Benzolsulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrol]** $C_{14}H_{17}O_3N_3S = \begin{array}{c} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol und p-Diazobenzolsulfonsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 15). — Rotbraune Krystalle mit bläulichem Oberflächenglanz.

8. ***3-Oxo-2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin*** $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{——}CO \\ C_2H_5\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$.

3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin bezw. **[Benzolsulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrol]** $C_{14}H_{17}O_3N_3S = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{——}C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \\ C_2H_5\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol in Alkohol oder Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **44**, 3316; *H.* **77**, 194; KNORR, HESS, *B.* **45**, 2635). — Rote Nädelchen. Schwer löslich (F., B.).

9. ***2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol*** $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{——}CH \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ *(S. 277). B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol im Rohr auf 300° (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **21** I, 657). Bei der Destillation von α.α-Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-äthan unter vermindertem Druck, neben 2.3.4-Trimethyl-5-acetyl-pyrrol (C., *R. A. L.* [5] **21** I, 413). — Kondensiert sich mit Formaldehyd zu Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrryl-(3)]-methan; reagiert analog mit Acetaldehyd (C., *R. A. L.* [5] **20** II, 315; *G.* **42** I, 17; H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 63) und Acrolein (F., B., *H.* **87**, 267). Mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Formaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure findet Kondensation zu [2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrryl-(3)]-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-methan statt (F., B., *H.* **87**, 260). — Pikrat. Orangerote Blättchen. F: 126° (C., *R. A. L.* [5] **21** I, 658).

Oxim $C_8H_{12}ON_2 = HNC_4H(CH_3)_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln (aus Methanol). F: 139° bis 140° (VECCHI, *G.* **44** I, 469). Löslich in Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{17}N_3 = HNC_4H(CH_3)_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 115—116° (V., *G.* **44** I, 470). Löslich in Methanol, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft violett.

10. ***2.4.5-Trimethyl-3-formyl-pyrrol, 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-aldehyd-(3)*** $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CHO \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Diacetylmonoxim und der Natriumverbindung des Formylacetons beim Erwärmen mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung auf 65° in Stickstoff- oder Wasserstoff-Atmosphäre (KNORR, HESS, *B.* **45**, 2630). — Krystalle.

F: 80°. Kp_{752}: 186,5°. — Verändert sich rasch an der Luft. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte. — Gibt keine Fichtenspanreaktion.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{17}N_3 = HNC_4(CH_3)_3\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbliche Nädelchen (aus Wasser) (KNORR, HESS, *B.* **45**, 2631).

6. Oxo-Verbindungen $C_9H_{13}ON$.

1. ***4-Oxo-3-methyl-2.5-diäthyl-pyrrolenin*** $C_9H_{13}ON = \begin{array}{l} OC\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C{:}N\cdot C\cdot C_2H_5 \end{array}$.

4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3-methyl-2.5-diäthyl-pyrrolenin bezw. [Benzolsulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[3-methyl-2.5-diäthyl-pyrrol] $C_{15}H_{19}O_3N_3S = \begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C{:}N\cdot C\cdot C_2H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus 3-Methyl-2.5-diäthyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Salzsäure (H. FISCHER, EISMAYER, *B.* **47**, 1827). — Hellbraune Nadeln.

2. ***2.3.4-Trimethyl-5-acetyl-pyrrol*** $C_9H_{13}ON = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Destillation von α.α-Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-äthan unter vermindertem Druck, neben 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **21** I, 414). — Nädelchen aus Essigester). F: 160°.

3. ***2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol*** $C_9H_{13}ON = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Diacetylmonoxim beim Erwärmen mit Acetylaceton und Zinkstaub in Eisessig (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **77**, 197; COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **21** I, 490). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (F., B., *H.* **77**, 197), 209—210° (C.). Schwer löslich in der Kälte, leicht in der Wärme in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Äther (F., B., *H.* **77**, 197; C.). Löslich in konz. Salzsäure (C.). — Gibt beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.3.5-Trimethyl-pyrrol (F., B., *H.* **80**, 15). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im mit Stickstoff gefüllten Rohr auf 220° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (PLANCHER, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] **21** I, 599), mit Natriumäthylat-Lösung 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (C.). — Gibt die Fichtenspanreaktion (C.). Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol eine gelbe Färbung die beim Kochen in Rot übergeht (F., B., *H.* **77**, 197).

Azin $C_{18}H_{26}N_4 = HNC_4(CH_3)_3\cdot C(CH_3){:}N\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_4(CH_3)_3NH$. *B.* Aus 2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **21** I, 491). — Prismen (aus Nitrobenzol). F: ca. 305°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 200—225° 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (C.; vgl. H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **77**, 198).

4. ***6-Oxo-3-vinyl-chinuclidin*** $C_9H_{13}ON$, Formel I.

6-Oximino-3-vinyl-chinuclidin $C_9H_{14}ON_2$, Formel II (*S. 278*). {Durch Spaltung von Cinchoninon .... (RABE, *B.* **41**, 68}; *A.* **373**, 119). — Nadeln (aus Wasser). F: 148—149°. $[\alpha]_D^{15}$: +114° (Alkohol; c = 2).

I. $\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH\text{—}CH\cdot CH{:}CH_2 \\ \quad\; CH_2 \\ \quad\; CH_2 \\ OC\text{—}N\text{——}CH_2 \end{array}$ II. $\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH\text{—}CH\cdot CH{:}CH_2 \\ \quad\; CH_2 \\ \quad\; CH_2 \\ HO\cdot N{:}C\text{—}N\text{——}CH_2 \end{array}$

7. 2.5-Dimethyl-4-äthyl-3-acetyl-pyrrol $C_{10}H_{15}ON = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$.

B. Beim Erhitzen von Isonitroso-diäthylketon mit Acetylaceton und Zinkstaub in Essigsäure (VECCHI, *G.* **44** I, 474). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Löslich in Methanol, Essigester und Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

8. 2.3-Dimethyl-5-äthyl-4-propionyl-pyrrol $C_{11}H_{17}ON = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$.

B. Beim Erwärmen von Isonitrosomethyläthylketon mit Dipropionylmethan und Zinkstaub in Eisessig (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1983). —

Nadeln (aus verd. Methanol). F: 118—119°. Sublimiert im Vakuum teilweise bei 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.3-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol. — Gibt beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung.

9. 3-Methyl-2.5-diäthyl-4-propionyl-pyrrol $C_{12}H_{19}ON$ = $C_2H_5\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Isonitrosomethylpropylketon mit Dipropionylmethan und Zinkstaub in Eisessig (H. FISCHER, EISMAYER, *B.* **47**, 1826). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 100—101°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3-Methyl-2.5-diäthyl-pyrrol. — Gibt beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung.

10. 2-Methyl-4-allyl-4-[2.2.3-trimethyl-cyclopentyl]-pyrrolidon-(5) $C_{16}H_{27}ON$ = $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 >$CH\cdot(CH_2{:}CH\cdot CH_2)C$< CO—NH / $CH_2\cdot CH\cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 185.

4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$.

1. Oxo-Verbindungen C_6H_5ON.

1. ***2-Formyl-pyridin, Pyridin-aldehyd-(2), α-Pyridinaldehyd*** C_6H_5ON, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Ozon in eine Lösung von α-Stilbazol in konz. Salzsäure und Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad (LÉNÁRT, *B.* **47**, 808; HARRIES, L., *A.* **410**, 96). Beim Erwärmen des Phenylhydrazons (S. 288) mit verd. Salzsäure und Fällen des entstandenen Phenylhydrazins mit 2.4-Dinitro-benzaldehyd (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **46**, 56). — Flüssigkeit von stechendem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{13-14}: 62—63° (L.; H., L.); Kp_{16-17}: 70—71° (H., L.); Kp_{760}: 181° (korr.) (H., L.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K., V.). $D_4^{18,5}$: 1,1255 (L.; H., L.). $n_\alpha^{18,5}$: 1,5328; $n_D^{18,5}$: 1,5389; $n_\beta^{18,5}$: 1,5540; $n_\gamma^{18,5}$: 1,5675 (H., L.). Leicht löslich in Wasser (K., V.; H., L.), Alkohol, Äther und Essigester (L.; H., L.). Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (H., L.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (K., V.) sowie FEHLINGsche Lösung in der Wärme (L.; H., L.). Liefert bei Einw. von 50%iger Kalilauge α-Pyridylcarbinol (S. 203) und Picolinsäure (H., L., *A.* **410**, 107). Einw. von Kaliumcyanid in wäßr. Lösung führt zu α-Pyridoin $NC_5H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_5H_4N$ (Syst. No. 3635) (H., L., *A.* **410**, 108). Gibt beim Behandeln mit Ammoniak 2.4.6-Tri-[α-pyridyl]-hexahydro-1.3.5-triazin $HN\cdot CH(C_5H_4N)\cdot NH$ / $NC_5H_4\cdot HC$——NH——$CH\cdot C_5H_4N$ (Syst. No. 4187) (H., L., *A.* **410**, 100). Bei Einw. von konz. $NaHSO_3$-Lösung entsteht eine Verbindung $C_6H_5ON + H_2SO_3 + H_2O$ (?) (Nadeln; sublimiert bei ca. 160°; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol) (H., L., *A.* **410**, 100). Beim Umsetzen von α-Pyridinaldehyd mit Cyclohexanon in verd. Natronlauge erhält man 1.3-Bis-[oxy-α-pyridyl-methyl]-cyclohexanon-(2) (Syst. No. 3636) und 1.3-Bis-[α-pyridyl-methylen]-cyclohexanon-(2) (Syst. No. 3573) (H., L., *A.* **410**, 113). Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid auf dem Wasserbad entsteht 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-pyridin (H., L., *A.* **410**, 111). α-Pyridinaldehyd liefert beim Erhitzen mit α-Picolin und Zinkchlorid auf 200° α.β-Di-[α-pyridyl]-äthylen (H., L., *A.* **410**, 110). Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther Äthyl-α-pyridyl-carbinol (LAUTENSCHLÄGER, ONSAGER, *B.* **51**, 603). — $C_6H_5ON + HCl + H_2O$. Nadeln. Schmilzt zwischen 103° und 107° (H., L., *A.* **410**, 99). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chlorform, Benzol, Aceton und Essigester. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 101—102° (H., L., *A.* **410**, 100).

α-Pyridinaldehyd-diäthylacetal $C_{10}H_{15}O_2N = NC_5H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von alkoh. Salzsäure auf das Hydrochlorid des α-Pyridinaldehyds (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 105). — Nicht rein dargestellt. Würzig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 110—112°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol α-Piperidinaldehyd-diäthylacetal (S. 262).

α-Pyridinaldehyd-anil $C_{12}H_{10}N_2$ = $NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Pyridinaldehyd mit Anilin auf 150° (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 102). — Grünliches Öl. Kp_{13}: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. — Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig ein Dibromid (farblose Nadeln).

α-Pyridinaldoxim $C_6H_6ON_2$ = $NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln (aus Wasser). F: 113,5° (LÉNÁRT, *B.* **47**, 809). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

α-Pyridinaldehyd-phenylhydrazon $C_{12}H_{11}N_3$ = $NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Pyridinaldehyd und Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **46**, 57; LÉNÁRT, *B.* **47**, 809). Beim Erhitzen des entsprechenden Jodmethylats oder Chlormethylats (s. u.) unter 0,1—0,2 mm Druck (K., V., *B.* **46**, 54). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 180—182° (K., V.), 176° (bei schnellem Erhitzen) (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser (K., V.). — Hydrochlorid. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (L.). Löslich in kaltem Wasser.

α-Pyridinaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{10}O_2N_4$ = $NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus α-Pyridinaldehyd und 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Salzsäure (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 103). — Gelbes Pulver. Schmilzt unscharf bei 235°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Aceton. Löslich in Salzsäure und Essigsäure mit gelber Farbe. — Die Lösung in Alkohol oder Aceton gibt mit einer Spur Alkali eine tiefviolettrote Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und wird beim Verdünnen gelb. — $C_{12}H_{10}O_2N_4 + HCl$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol + wenig Salzsäure). F: 277° (Zers.).

α-Pyridinaldehyd-semicarbazon $C_7H_8ON_4$ = $NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196°, bei raschem Erhitzen 199° (LÉNÁRT, *B.* **47**, 810). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

α-Pyridinaldehyd-azin $C_{12}H_{10}N_4$ = $NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_5H_4N$. *B.* Aus α-Pyridinaldehyd und Hydrazinhydrat (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 101). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 149°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigester. Leicht löslich in verd. Salzsäure und warmer Essigsäure.

α-Pyridinaldehyd-hydroxymethylat $C_7H_9O_2N$ = $(HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CHO$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von α-Pyridinaldehyd mit Methyljodid im Rohr auf 95° (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 104). Neben wenig Chlorid beim Behandeln des 4-Dimethylamino-anils des α-Pyridinaldehyd-jodmethylats (s. u.) mit Salzsäure (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **45**, 1742; **46**, 54). — Jodid. Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther und Essigester (H., L.).

4-Dimethylamino-anil des α-Pyridinaldehyd-hydroxymethylats $C_{15}H_{19}ON_3$ = $(HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. — Jodid $C_{15}H_{18}N_3 \cdot I$. *B.* Bei der Kondensation von α-Picolin-jodmethylat mit p-Nitroso-dimethylanilin in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **45**, 1739). Grüne Nadeln mit 1 Mol Alkohol (aus Alkohol). Verliert unter vermindertem Druck und bei höherer Temperatur den Krystallalkohol unter Rotfärbung. F: ca. 185° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Beim Behandeln mit Salzsäure erhält man das Chlormethylat und das Jodmethylat des α-Pyridinaldehyds (K., V., *B.* **45**, 1742; **46**, 54).

Phenylhydrazon des α-Pyridinaldehyd-hydroxymethylats $C_{13}H_{15}ON_3$ = $(HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus α-Pyridinaldehyd-jodmethylat und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 104; vgl. KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **45**, 1742; **46**, 54). — Chlorid und Jodid liefern beim Erhitzen unter vermindertem Druck α-Pyridinaldehyd-phenylhydrazon (K., V., *B.* **46**, 54). — Chlorid. Wasserhaltige Krystalle. Schmilzt bei ca. 70°, wird wieder fest und zersetzt sich gegen 235° (K., V., *B.* **46**, 54). — Jodid $C_{13}H_{14}N_3 \cdot I + 2H_2O$. Orangegelbe, bläulich schimmernde Nadeln (aus Wasser). F: 239—240° (Zers.) (H., L.), 244° (Zers.) (K., V., *B.* **45**, 1742). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (H., L.).

4-Dimethylamino-anil des α-Pyridinaldehyd-hydroxyäthylats $C_{16}H_{21}ON_3$ = $(HO)(C_2H_5)NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. — Jodid $C_{16}H_{20}N_3 \cdot I$. *B.* Bei der Kondensation von α-Picolin-jodäthylat mit p-Nitroso-dimethylanilin in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **45**, 1739). Grüne Nadeln (aus Alkohol). Wird beim Trocknen rot.

2. ***3-Formyl-pyridin, Pyridin-aldehyd-(3), β-Pyridinaldehyd*** C_6H_5ON, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Ozon auf Benzoyl-metanicotin $NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3394) in verd. Salzsäure (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 115). — Nach Chinolin riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 95—97°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{11}N_3 = NC_5H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Pyridinaldehyd und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 115). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 158°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. Löslich in verd. Salzsäure und in Eisessig mit gelber Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurrot und gibt mit Eisenchlorid eine grünliche Fällung.

2. Oxo-Verbindungen C_8H_9ON.

1. ***2-Propionyl-pyridin, Äthyl-α-pyridyl-keton*** C_8H_9ON, s. nebenstehende Formel *(S. 280)*. *B.* Bei der Oxydation von Äthyl-α-pyridyl-carbinol (S. 204) mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (LAUTENSCHLÄGER, ONSAGER, *B.* **51**, 604). Zur Bildung bei der Destillation von picolinsaurem und propionsaurem Calcium vgl. HESS, *B.* **52**, 987. — Liefert beim Hydrieren in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin unter 2—3 Atm. Druck die beiden inakt. diastereoisomeren Formen des Äthyl-α-piperidyl-carbinols (H., *B.* **52**, 988; **53** [1920], 137).

(Formel: Pyridinring mit N, ·CO·C_2H_5)

2. ***2-[γ-Oxo-α-butenyl]-pyrrol, 2-[β-Acetyl-vinyl]-pyrrol, γ-Oxo-α-[pyrryl-(2)]-α-butylen*** C_8H_9ON = $\begin{matrix}HC\text{——}CH\\ \|\quad\quad \|\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von α-Pyrrolaldehyd und Aceton mit verd. Kalilauge (LUBRZYNSKA, *Soc.* **109**, 1119; Ж. **49**, 243). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 112—113°. Leicht löslich in heißem Benzol und Ligroin, schwer in Äther und kaltem Wasser. — Gibt mit Salzsäure eine rote Färbung.

3. Oxo-Verbindungen $C_9H_{11}ON$.

1. ***2-[γ-Oxo-α-pentenyl]-pyrrol, 2-[β-Propionyl-vinyl]-pyrrol, γ-Oxo-α-[pyrryl-(2)]-α-amylen*** $C_9H_{11}ON$ = $\begin{matrix}HC\text{——}CH\\ \|\quad\quad \|\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_2H_5\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von α-Pyrrolaldehyd und Methyläthylketon mit verd. Kalilauge (LUBRZYNSKA, *Soc.* **109**, 1119; Ж. **49**, 244). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 98—99°.

2. ***2-Oxo-1.2.5.6.7.8-hexahydro-chinolin, 5.6.7.8-Tetrahydro-chinolon-(2)*** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin, S. 205.

(Formel: H_2C—CH_2—C—CH—CH / H_2C—CH_2—C—NH—CO)

5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

1. Lactam der Anthranilsäure C_7H_5ON, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit —CO und —NH)

Dilactam oder Diazlacton der N.N'-Oxalyl-dianthranilsäure, „Oxalyldianthranil" $C_{16}H_8O_4N_2 = C_6H_4\langle{CO \atop N\cdot CO\cdot CO\cdot N}\rangle C_6H_4$ oder $C_6H_4\langle{CO\cdot O\quad O\cdot CO \atop N{=}C\cdot C{=}N}\rangle C_6H_4$. Wird nach der zweiten Formel in Syst. No. 4641 abgehandelt.

Lactam oder Azlacton der N-[2-Amino-benzoyl]-anthranilsäure, „Anthranoylanthranil" $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4\langle{CO \atop N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2}$ oder $C_6H_4\langle{CO\cdot O \atop N{=}C\cdot C_6H_4\cdot NH_2}$. Wird nach der zweiten Formel in Syst. No. 4383 abgehandelt.

2. Oxo-Verbindungen C_8H_7ON.

1. ***2-Oxo-indolin, Oxindol*** C_8H_7ON, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 282)*. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitrophenylessigsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak und Eindampfen der angesäuerten Reaktions-Lösung (HELLER, *B.* **49**, 2777). Aus dem Bariumsalz der 2-Amino-

(Formel: Benzolring mit CH_2, NH, CO)

phenylessigsäure durch Ansäuern und nachfolgendes Erwärmen (BAEYER, COMSTOCK, *B.* **16**, 1705). Aus 2-Amino-benzylcyanid beim Behandeln mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2546). Beim Kochen der Kaliumverbindung des β-Acetyl-phenylhydrazins mit Chinolin (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218727; *C.* **1910** I, 876; *Frdl.* **9**, 968). Beim Erhitzen von N-Acetoxy-oxindol mit Zinkstaub und Essigsäure (HELLER, *B.* **43**, 1913). Bei der Reduktion von Dioxindol mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Natriumdicarbonat-Lösung (MARSCHALK, *B.* **45**, 584; *J. pr.* [2] **88**, 234). — F: 126—127° (M.), 126° (HE.). Sublimiert oberhalb 110° merklich (HE., *B.* **49**, 2777). — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° das Bariumsalz der 2-Amino-phenylessigsäure (BAEYER, COMSTOCK, *B.* **16**, 1705; MARSCHALK, *B.* **45**, 585; *J. pr.* [2] **88**, 235). Die Natriumverbindung lieferte beim Umsetzen mit 1 Mol Benzoylchlorid in Benzol einmal eine bei 192° schmelzende Verbindung; beim Erwärmen mit 2 Mol Benzoylchlorid in Benzol auf 40° bildet sich 1.3.3-Tribenzoyl-oxindol (S. **443**) (HELLER, *B.* **49**, 2777). Bei der Kondensation von Oxindol mit Thionaphthenchinon in siedendem Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Salzsäure entsteht Thioindigoscharlach $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:C<^{C_6H_4}_{CO}>NH$ (Syst. No. 4298) (KALLE & Co., D. R. P. 241327; *C.* **1912** I, 102; *Frdl.* **10**, 479; WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 898; *Bl.* [4] **15**, 336). Über die Kondensation mit Isatin und dessen Substitutionsprodukten und Homologen zu Bis-[indol-(3)]-indigo und dessen Derivaten vgl. a. W., B., *C. r.* **156**, 1382; *Bl.* [4] **15**, 330, 339. Oxindol liefert bei der Kondensation mit O-Methyl-isatin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure Bis-[indol-(3)]-indigo, in Benzol + Acetanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure Indirubin (W., B., *C. r.* **156**, 900; *Bl.* [4] **15**, 341). Über die Bildung von Indirubin und seinen Derivaten bei der Kondensation von Oxindol mit Isatinchlorid und seinen Derivaten vgl. a. W., B., *Bl.* [4] **7**, 1096; **9**, 56; **15**, 333; *C. r.* **156**, 1384. — $NaC_8H_6ON + H_2O$. *B.* Aus Oxindol und Natriumäthylat in Alkohol (HELLER, *B.* **49**, 2777). Krystalle. Löslich in heißem Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt.

2-Imino-indolin bezw. **2-Amino-indol** $C_8H_8N_2 = C_6H_4<^{CH_2}_{NH}>C:NH$ bezw. $C_6H_4<^{CH}_{NH}>C\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-benzylcyanid mit Natriumäthylat-Lösung unter Durchleiten von Wasserstoff (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2550). Beim Kochen von 2-Formamino-benzylcyanid mit Kaliumcarbonat-Lösung (P., H.). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) oder Prismen (aus Alkohol). Färbt sich leicht violett. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer in Benzol und Äther. Unlöslich in Natronlauge. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in heißem Alkohol Indol. Liefert beim Auflösen in Essigsäureanhydrid Diacetyl-[2-amino-indol]. Beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Äther erhält man ein Monocarbäthoxy-[2-amino-indol] und zwei Dicarbäthoxy-[2-amino-indole]. Einw. von Phenylisocyanat in Äther führt zu Tris-anilinoformyl-[2-amino-indol]. — Hydrochlorid. Amorphes Pulver. — Chloroplatinat. Gelbbraune Blättchen.

2-Phenylimino-indolin, Oxindol-anil bezw. **2-Anilino-indol** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<^{CH_2}_{NH}>C:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4<^{CH}_{NH}>C\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Indoxyl auf das 2-Anil des Indirubins $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:C<^{C_6H_4}_{C(:N\cdot C_6H_5)}>NH$ in siedender Essigsäure (PUMMERER, *B.* **44**, 350). Beim Kochen der braunen Form der Verbindung $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:C<^{C_6H_4}_{C(:N\cdot C_6H_5)}>NH$ (Syst. No. 4298) mit 3-Oxy-thionaphthen in essigsaurer Lösung (P., *B.* **44**, 353). — Flocken, die an der Luft rasch violett werden. F: 90—92°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther, schwer in heißem Wasser und Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit Luft je nach den Bedingungen Isatin-α-anil oder das 2-Anil des Indirubins. Gibt beim Erwärmen mit Nitrosobenzol in alkoh. Lösung Isatindianil. Beim Umsetzen mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung erhält man Isatin-α-anil-β-phenylhydrazon. — Die salzsaure Lösung zeigt die Fichtenspanreaktion. — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 219—220°.

Monoacetyl-[2-amino-indol] $C_{10}H_{10}ON_2 = C_8H_7N_2(CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erwärmen von Diacetyl-[2-amino-indol] (s. u.) mit Kaliumcarbonat-Lösung (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2551). — F: 167°. Unlöslich in verd. Säuren.

Diacetyl-[2-amino-indol] $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_8H_6N_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Auflösen von 2-Amino-indol in Essigsäureanhydrid (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2551). — Grünliche Nadeln (aus Methanol). F: 142°. Unlöslich in verd. Säuren. — Gibt beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat-Lösung Monoacetyl-[2-amino-indol] (s. o.).

2-[Carbäthoxy-imino]-indolin bezw. **2-[Carbäthoxy-amino]-indol, [Indolyl-(2)]-urethan** $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>C:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4<{CH \atop NH}>C\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 283)*. Gibt mit Chlorameisensäureäthylester in Äther Dicarbäthoxy-[2-amino-indol] vom Schmelzpunkt 93° (s. u.) (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2552).

Mono-carbäthoxy-[2-amino-indol] $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_8H_7N_2(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 2-Amino-indol in Äther (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2552). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—150°.

Bei 93° schmelzendes Dicarbäthoxy-[2-amino-indol] $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_8H_6N_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Amino-indol oder [Indolyl-(2)]-urethan (s. o.) mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2552). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Löslich in Äther.

Bei 160° schmelzendes Dicarbäthoxy-[2-amino-indol] $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_8H_6N_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 2-Amino-indol in Äther (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2552). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. Schwerer löslich in Äther als die isomere Verbindung.

Bis-anilinoformyl-[2-amino-indol] $C_{22}H_{18}O_2N_4 = C_8H_6N_2(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tris-anilinoformyl-[2-amino-indol] (s. u.) auf 100° (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2551). — F: 163—165°.

Tris-anilinoformyl-[2-amino-indol] $C_{29}H_{23}O_3N_5 = C_8H_5N_2(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus 2-Amino-indol und 3 Mol Phenylisocyanat in Äther (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2551). — Geht beim Erhitzen auf 100° in Bis-anilinoformyl-[2-amino-indol] (s. o.) über.

N-Äthyl-oxindol $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop N(C_2H_5)}>CO$ *(S. 283)*. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäure-äthylanilid mit Aluminiumchlorid auf ca. 160° (STOLLÉ, *B.* **47**, 2121). — Nadeln (aus Aceton oder Wasser). F: 97°.

N-Phenyl-oxindol $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop N(C_6H_5)}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäure-diphenylamid mit Aluminiumchlorid auf 160—180° (STOLLÉ, *B.* **47**, 2120). — Krystallpulver (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser oder Ligroin). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

N-Acetoxy-oxindol $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4<{CH_2 \atop N(O\cdot CO\cdot CH_3)}>CO$ *(S. 284)*. Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure Oxindol (HELLER, *B.* **43**, 1913).

1-Methyl-3.3-dichlor-oxindol $C_9H_7ONCl_2 = C_6H_4<{CCl_2 \atop N(CH_3)}>CO$ *(S. 284)*. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-isatin mit Phosphorpentachlorid (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 938; K., OSTERSETZER, *M.* **37**, 26). — F: 142—145° (unkorr.) (K., K.). Löslich in Ligroin (K., K.).

1-Phenyl-3.3-dichlor-oxindol $C_{14}H_9ONCl_2 = C_6H_4<{CCl_2 \atop N(C_6H_5)}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-isatin mit Phosphorpentachlorid auf 120° (STOLLÉ, *B.* **46**, 3915). — Blätter (aus Äther). F: 100°.

1-Methyl-3.3-dichlor-5-brom-oxindol $C_9H_6ONCl_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-brom-isatin mit 1 Mol Phosphorpentachlorid und wenig Benzol (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **37**, 32). — Graue Krystalle. Schmilzt unscharf bei ca. 126°.

Br· CCl₂ CO N CH₃

2. ***3-Oxo-indolin (Indoxyl)*** $C_8H_7ON = C_6H_4<{CO \atop NH}>CH_2$ ist desmotrop mit 3-Oxy-indol, S. 212.

3. ***1-Oxo-isoindolin, Phthalimidin*** $C_8H_7ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>NH$ *(S. 285)*. *B.* Aus dem Anhydrid der Benzaldoxim-carbonsäure-(2) $C_6H_4<{CH=N \atop CO-O}>$ (Syst. No. 4279) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (ROSE, SCOTT, *Am. Soc.* **39**, 275). — F: 150—151° (R., Sc.). Absorptionsspektrum in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: PRATT, *C.* **1914** II, 473.

N-Benzyl-phthalimidin $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von N-Benzyl-phthalimid mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **45**, 724 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 90—91°.

N-[2-Oxy-benzyl]-phthalimidin $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von N-[2-Amino-benzyl]-phthalimidin mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und Zersetzen der Diazoverbindung in alkoh. Lösung (GABRIEL, *B.* **45**, 723). Bei der Reduktion von N-[2-Oxy-benzyl]-phthalimid mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (G., *B.* **45**, 725). — Tafeln (aus Alkohol). F: 159—160°. Löslich in Alkali.

N-[β-(2-Carboxy-benzamino)-äthyl]-phthalimidin $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von N-[β-Phthalimido-äthyl]-phthalimidin $C_6H_4<{CO \atop CO}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N<{CH_2 \atop CO}>C_6H_4$ in heißer verdünnter Kalilauge (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 21). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 172° bis 173°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert bei Einw. von konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rasch beim Kochen, das Ausgangsmaterial zurück. — $AgC_{18}H_{15}O_4N_2$. Nadeln.

N.N'-Äthylen-di-phthalimidin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N<{CH_2 \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-oxymethyl-benzoyl]-äthylendiamin (Ergw. Bd. X, S. 95) über den Schmelzpunkt (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 19). Beim Erhitzen von Phthalid mit $^1/_2$ Mol Äthylendiamin im Rohr auf 300° (B., SCH., *A.* **415**, 20). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 227,5—229°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in konz. Salzsäure und in verd. Mineralsäuren. — Liefert beim Behandeln mit etwas mehr als 1 Mol Chromtrioxyd in Eisessig auf dem Wasserbad N-[β-Phthalimido-äthyl]-phthalimidin, das bei weiterer Oxydation in N.N'-Äthylen-di-phthalimid (Syst. No. 3218) übergeht. N.N'-Äthylen-di-phthalimid entsteht auch beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (B., SCH., *A.* **415**, 25). Gibt mit Brom in siedendem Eisessig eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_3$ (s. u.), mit Jod in Eisessig + Äther eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2I_2$ (s. u.). Ist beständig gegen siedende Kalilauge. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 240—250° erhält man 1(CO).2;3.4(CO)-Dibenzoylen-1.4.5.6-tetrahydro-pyrazin (Syst. No. 3601).

Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_3$. *B.* Aus N.N'-Äthylen-diphthalimidin und Brom in siedendem Eisessig (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 23). — Gelbbraune Nadeln. Zersetzt sich bei 187° (bei schnellem Erhitzen). Spaltet Brom ab beim Aufbewahren an der Luft, beim Behandeln mit Wasser, beim Auflösen in Alkohol, Benzol oder Essigester, beim Kochen mit Eisessig sowie bei Einw. von alkoh. Kalilauge.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2I_2$. *B.* Aus N.N'-Äthylen-diphthalimidin und Jod in Eisessig + Äther (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 24). — Tiefbraune Prismen. F: 180—181°. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Jod ab. Beim Kochen mit Eisessig oder Kalilauge wird N.N'-Äthylen-diphthalimidin zurückgebildet.

N-[2-Amino-benzyl]-phthalimidin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3(CO)-Benzoylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3572) mit konz. Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* **45**, 722). — Tafeln oder Stäbchen (aus Alkohol). F: 153—154°. Ist unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 165—170° 2.3(CH_2)-Benzylen-3.4-dihydro-chinazolin $C_6H_4<{CH_2\cdot N—CH_2 \atop N=C—C_6H_4}$. — $2C_{15}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Stäbchen. Zersetzt sich gegen 212—216°.

N-Nitroso-phthalimidin $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>N\cdot NO$ (*S. 287*). Zur Bildung aus Phthalimidin vgl. a. OPPÉ, *B.* **46**, 1099. — Absorptionsspektrum in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: PRATT, *C.* **1914 II**, 473. — Beim Behandeln mit 1,5—2 Mol Natriummethylat in Äther + Methanol bei —20° und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch entsteht 2-Diazomethyl-benzoesäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 316) (O., *B.* **46**, 1096).

3. Oxo-Verbindungen C_9H_9ON.

1. ***Lactam der β-Amino-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot HC{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}CO$.

Lactam der β-Anilino-β-phenyl-propionsäure $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot HC{<}{}^{CH_2}_{N(C_6H_5)}{>}CO$. *B.* Beim Einleiten von Keten in auf 180—200° erhitztes Benzalanilin (STAUDINGER, *B.* **50**, 1038). — Blätter (aus Methanol). F: 153—154°. — Zerfällt beim Überleiten über eine auf 600° erhitzte Silberspirale unter 15 mm Druck in Styrol und Phenylisocyanat.

2. ***2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 3.4-Dihydro-carbostyril, Hydrocarbostyril*** C_9H_9ON, s. nebenstehende Formel *(S. 288)*. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-hydrozimtsäure mit wäßr. Ammoniak und Kupferpulver im Autoklaven auf 140—160° (H. MEYER, BEER, *M.* **34**, 1179). — F: 163° (M., B.). Kp_{15}: 201° (SPÄTH, *M.* **40**, 28).

[Formel: Benzolring mit CH₂—CH₂ und NH—CO]

1-Methyl-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, N-Methyl-hydrocarbostyril $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4{<}{}^{CH_2 — CH_2}_{N(CH_3) \cdot CO}$. *B.* Man dampft Hydrocarbostyril mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung ein, erhitzt den Rückstand unter vermindertem Druck auf 130° und behandelt nach dem Erkalten mit Dimethylsulfat (SPÄTH, *M.* **40**, 28). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{13}: 165—166°.

3. ***2-Oxo-3-methyl-indolin, 3-Methyl-oxindol*** $C_9H_9ON = C_6H_4{<}{}^{CH(CH_3)}_{NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 290)*. *B.* Beim Erhitzen der durch Einw. von Natriummethylat oder -äthylat auf β-Propionyl-phenylhydrazin entstehenden Natriumverbindung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218727; *C.* **1910** I, 876; *Frdl.* **9**, 968).

4. ***3-Oxo-1-methyl-isoindolin, 3-Methyl-phthalimidin*** $C_9H_9ON = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CH(CH_3)}{>}NH$ *(S. 291)*. *B.* Aus dem Oximanhydrid der 2-Acetyl-benzoesäure $C_6H_4{<}{}^{C(CH_3):N}_{CO — O}$ (Syst. No. 4279) beim Behandeln mit Zinkstaub in heißem Eisessig, neben 1-Methyl-isoindolin (ROSE, SCOTT, *Am. Soc.* **39**, 277).

2-Acetyl-3-methyl-phthalimidin $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CH(CH_3)}{>}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-phthalimidin mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (ROSE, SCOTT, *Am. Soc.* **39**, 277). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 71°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{11}ON$.

1. ***Lactam der γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure, Homohydrocarbostyril*** $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{NH \cdot CO}{>}CH_2$ *(S. 292)*. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure und 2-[δ-Oxy-butyl]-anilin (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3381).

Lactam der γ-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt das Hydrochlorid der γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure mit Salpeterschwefelsäure (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 806). Beim Erwärmen von γ-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-buttersäure mit Mineralsäuren (v. B., R.). Aus dem Lactam der γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure durch Nitrieren (v. B., R.). — Rotbraune Nadeln. F: 225°. Unlöslich in kalten Alkalien und Säuren.

[Formel: O_2N-Benzolring mit $CH_2 \cdot CH_2$ und NH—CO, verbunden über CH_2]

2. ***2-Oxo-3.3-dimethyl-indolin, 3.3-Dimethyl-oxindol*** bezw. ***2-Oxy-3.3-dimethyl-indolenin*** $C_{10}H_{11}ON$, Formel I bezw. II.

[Formel I: Benzolring mit $C(CH_3)_2$ und NH—CO; Formel II: Benzolring mit $C(CH_3)_2$ und N=C·OH]

1.3.3-Trimethyl-oxindol $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)}>CO$ *(S. 293)*. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oberhalb 300° explosionsartig (HERZIG, LIEB, *M.* **39**, 290).

3. ***2-Oxo-3.4 (oder 3.6)-dimethyl-indolin vom Schmelzpunkt 148—149°, 3.4 (oder 3.6)-Dimethyl-oxindol vom Schmelzpunkt 148—149°*** $C_{10}H_{11}ON$, Formeln I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 110° (s. u.) aus β-Propionyl-m-tolylhydrazin beim Erhitzen mit Calciumoxyd auf Temperaturen oberhalb 200° unter Luftabschluß oder bei Gegenwart eines indifferenten Gases (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218477; *C.* **1910** I, 781; *Frdl.* **9**, 967) sowie beim Erhitzen mit Natriummethylat und Naphthalin (B. & S., D. R. P. 218727; *C.* **1910** I, 876; *Frdl.* **9**, 968); man trennt die Isomeren durch Krystallisation aus Benzol (B. & S., D. R. P. 218477). — Krystalle (aus Methanol). F: 148° bis 149° (B. & S., D. R. P. 218477). Unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Wasser; in Methanol und Benzol schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Verbindung. Löslich in Mineralsäuren und Alkalien. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung.

I. [Benzolring mit CH_3]—$CH\cdot CH_3$, NH—CO II. $CH_3\cdot$[Benzolring]—$CH\cdot CH_3$, NH—CO

4. ***2-Oxo-3.4(oder 3.6)-dimethyl-indolin vom Schmelzpunkt 110°, 3.4 (oder 3.6)-Dimethyl-oxindol vom Schmelzpunkt 110°*** $C_{10}H_{11}ON$, Formel I oder II (s. o.), bezw. desmotrope Formen. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). F: 110° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218477; *C.* **1910** I, 781; *Frdl.* **9**, 967). Ist in Methanol und Benzol leichter löslich als das höherschmelzende Isomere, dem es im übrigen gleicht.

5. Lactam der β-Amino-$\alpha.\alpha$-dimethyl-β-phenyl-propionsäure (β-Amino-$\alpha.\alpha$-dimethyl-hydrozimtsäure) $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot HC<^{C(CH_3)_2}_{NH}>CO$.

Lactam der β-Methylamino-$\alpha.\alpha$-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot HC<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)}>CO$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Dimethylketen auf Benzalmethylamin in Äther (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 39). Beim Erhitzen von β-[Methyl-isobutyryl-amino]-$\alpha.\alpha$-dimethyl-hydrozimtsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 615) auf 150° (ST., KL., KO., *A.* **374**, 38). — Öl. Kp_{13}: 139,5°. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge β-Methylamino-$\alpha.\alpha$-dimethyl-hydrozimtsäure.

Lactam der β-Benzylamino-$\alpha.\alpha$-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5\cdot HC<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_2\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Dimethylketen auf Benzal-benzylamin in Äther (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 35). Beim Erwärmen von β-Benzylamino-$\alpha.\alpha$-dimethyl-hydrozimtsäure mit Acetylchlorid oder besser Isobutyrylchlorid (ST., KL., KO., *A.* **374**, 34). Beim Erhitzen von β-[Benzyl-isobutyryl-amino]-$\alpha.\alpha$-dimethyl-hydrozimtsäure auf 180° (ST., KL., KO., *A.* **374**, 31). — Prismen (aus Petroläther). F: 36°. Kp_{12}: 199°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge β-Benzylamino-$\alpha.\alpha$-dimethyl-hydrozimtsäure.

6. 3-Oxo-2.2-dimethyl-5-phenyl-pyrrolidin, 2.2-Dimethyl-5-phenyl-pyrrolidon-(3) $C_{12}H_{15}ON = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & CO \\ C_6H_5\cdot HC & \cdot NH\cdot & C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

1.2.2-Trimethyl-5-phenyl-pyrrolidon-(3) $C_{13}H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & CO \\ C_6H_5\cdot HC & \cdot N(CH_3)\cdot & C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 1.2.2-Trimethyl-5-phenyl-Δ^4-pyrrolon-(3) mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (GABRIEL, *B.* **47**, 2924). — Säulen (aus Petroläther). F: 70—71°. Kp_{763}: 274—275° (korr.). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. — Chloroaurat. Schuppen (aus Alkohol). F: 164—166° (Zers.). — Chloroplatinat $2C_{13}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: ca. 235°. Schwer löslich. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 201°.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{23}N_3 = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC & \cdot N(CH_3)\cdot & C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Phenylhydrazin auf 120°, zum Schluß auf 180° (GABRIEL, *B.* **47**, 2925). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°.

7. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{17}ON$.

1. ***4-Oxo-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-phenyl-piperidon-(4), Benzaldiacetonamin*** $C_{13}H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

Oxim $C_{13}H_{18}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\text{——}NH\text{——}C(CH_3)_2 \end{matrix}$ *(S. 300)*. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol 4-Amino-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin (HARRIES, *A*. **417**, 133).

4-Nitro-phenylhydrazon $C_{19}H_{22}O_2N_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\text{——}NH\text{——}C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B*. Aus Benzaldiacetonamin und 4-Nitro-phenylhydrazin in $50^0/_0$iger Essigsäure (HARRIES, *A*. **417**, 172). — Krystalle (aus Aceton). F: 105—106°. Löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidon-(4), N-Nitroso-benzaldiacetonamin $C_{13}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C\text{—}CO\text{—}CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ *(S. 300)*. F: 75° (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc*. **107**, 1675). — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung eine Verbindung $C_{26}H_{28}O_2$ (s. u.) und ein gelbes Öl.

Verbindung $C_{26}H_{28}O_2$. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt (E., GI., GR., *Soc*. **107**, 1675). — *B*. Bei Einw. von Natriumäthylat auf N-Nitroso-benzaldiacetonamin in alkoh. Lösung bei Ausschluß von Sauerstoff (E., GI., GR.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88°.

2. ***Lactam der β-Amino-α.α-diäthyl-β-phenyl-propionsäure (β-Amino-α.α-diäthyl-hydrozimtsäure)*** $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5\cdot HC\!<\!\begin{matrix} C(C_2H_5)_2 \\ NH \end{matrix}\!>\!CO$.

Lactam der β-Anilino-α.α-diäthyl-hydrozimtsäure $C_{19}H_{21}ON = C_6H_5\cdot HC\!<\!\begin{matrix} C(C_2H_5)_2 \\ N(C_6H_5) \end{matrix}\!>\!CO$. *B*. Aus Diäthylketen und Benzalanilin in Äther (STAUDINGER, MAIER, *A*. **401**, 298). — Krystalle (aus Methanol). F: 72—73°. — Gibt bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge β-Anilino-α.α-diäthyl-hydrozimtsäure.

8. 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-p-tolyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-p-tolyl-piperidon-(4), p-Methylbenzaldiacetonamin $C_{14}H_{19}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-p-tolyl-piperidon-(4), N-Nitroso-p-methylbenzaldiacetonamin $C_{14}H_{18}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C\text{—}CO\text{—}CH_2 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B*. Beim Umsetzen von saurem oxalsaurem Diacetonamin mit p-Toluylaldehyd in alkoh. Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumnitrit in Wasser oder verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc*. **107**, 1675). — Öl.

9. 4-Oxo-2.2.6-trimethyl-5-benzyl-piperidin, 2.2.6-Trimethyl-5-benzyl-piperidon-(4) $C_{15}H_{21}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot CO\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

2.2.6-Trimethyl-5-[α-chlor-benzyl]-piperidon-(4), „Hydrochlorbenzalvinyldiacetonamin" $C_{15}H_{20}ONCl = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CHCl\cdot HC\cdot CO\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B*. Beim Sättigen eines Gemisches von Vinyldiacetonamin und Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff (HARRIES, *A*. **417**, 189). — Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Kaliumcarbonat-Lösung bildet sich „Benzalvinyldiacetonamin" (S. 305) (H.; vgl. PAULY, RICHTER, *B*. **41**, 465). — $C_{15}H_{20}ONCl + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 187° (H.). — $C_{15}H_{20}ONCl + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 161° (H.).

6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. 3-Oxo-indolenin $C_8H_5ON = C_6H_4<{CO \atop N}>CH$.

3-Oximino-indolenin (3-Nitroso-indol) $C_8H_6ON_2 = C_6H_4<{C(:N\cdot OH) \atop N}>CH$ *(S. 301)*. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170° (MADELUNG, *A.* **405**, 91). Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung 3-Amino-indol. — $C_8H_6ON_2 + NaHSO_3$. Gelbliche Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

3-Oxo-indolenin-1-oxyd, Isatogen $C_8H_5O_2N = C_6H_4<{CO \atop N(:O)}>CH$. Bezifferung der von Isatogen abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. in nebenstehendem Schema.

2-Chlor-3-oxo-indolenin, Isatinchlorid $C_8H_4ONCl = C_6H_4<{CO \atop N}>CCl$ *(S. 302)*. Gibt beim Kochen mit 1-Oxo-hydrinden in Benzol [Inden-(2)]-[indol-(2)]-indigo (S. 425) (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 60; KALLE & Co., D. R. P. 227862; *C.* **1910** II, 1641; *Frdl.* **10**, 547). Liefert beim Umsetzen mit Methylanilin in Benzol 2-Methylanilino-3-oxo-indolenin (Syst. No. 3427) (PUMMERER, *B.* **44**, 345). Kondensiert sich mit Anthranilsäure in warmem Benzol oder Xylol zu 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) $\begin{matrix} CO - C = N \\ C_6H_4 \cdot N \cdot CO \end{matrix} > C_6H_4$ (Syst. No. 3598) (FR., ROSHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1846; BASF, D. R. P. 287373; *C.* **1915** II, 933; *Frdl.* **12**, 261); reagiert anscheinend analog mit $^1/_2$ Mol Benzidin-dicarbonsäure-(3.3′) (BASF, D. R. P. 287373). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit Perimidin (Syst. No. 3486) bezw. Thion-dihydroperimidin $C_{10}H_6<{NH \atop NH}>CS$ (Syst. No. 3570) in Benzol: BASF, D. R. P. 252772; *C.* **1912** II, 1794; *Frdl.* **11**, 315.

2-Chlor-5-brom-3-oxo-indolenin, 5-Brom-isatinchlorid $C_8H_3ONClBr$, s. nebenstehende Formel *(S. 302)*. Gibt mit Oxindol in Benzol [5-Brom-indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo (WAHL, BAGARD, *Bl.* [4] **9**, 56).

2-Chlor-5.7-dibrom-3-oxo-indolenin, 5.7-Dibrom-isatinchlorid $C_8H_2ONClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5.7-Dibrom-isatin mit Phosphorpentachlorid in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 237199; *C.* **1911** II, 499; *Frdl.* **10**, 524). — Nicht isoliert. — Gibt in Benzol-Lösung mit α-Naphthol [Naphthalin-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3228), mit α-Anthrol [Anthracen-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3231) (B. & Co., D. R. P. 237199). Liefert mit Acenaphthenon in heißem Benzol [Acenaphthen-(1)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3230) (B. & Co., D. R. P. 237819; *C.* **1911** II, 922; *Frdl.* **10**, 543). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit 4-Oxy-acenaphthen: B. & Co., D. R. P. 237266; *C.* **1911** II, 499; *Frdl.* **10**, 544; mit Carbazol: B. & Co., D. R. P. 247321; *C.* **1912** II, 168; *Frdl.* **11**, 313. Beim Kochen mit Oxindol in Benzol entsteht [5.7-Dibrom-indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1385; *Bl.* [4] **15**, 334). Bei der Kondensation mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in Benzol erhält man [5.7-Dibrom-indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo (Syst. No. 4571) (A. MEYER, *Bl.* [4] **13**, 996).

2-Chlor-5-nitro-3-oxo-indolenin, 5-Nitro-isatinchlorid $C_8H_3O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-isatin mit Phosphorpentachlorid (A. MEYER, *Bl.* [4] **13**, 997). — Nicht isoliert. — Gibt beim Kochen mit Oxindol in Benzol [5-Nitro-indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1385; *Bl.* [4] **15**, 335). Kondensiert sich mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) zu [5-Nitro-indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo (Syst. No. 4571) (M).

2. Oxo-Verbindungen C_9H_7ON.

1. ***4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin, Chinolon-(4), γ-Chinolon (Kynurin)*** $C_9H_7ON = C_6H_4<{CO\cdot CH \atop NH\cdot CH}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-chinolin, S. 220.

N-Methyl-γ-chinolon, N-Methyl-kynurin $C_{10}H_9ON = C_6H_4<{CO - CH \atop N(CH_3)\cdot CH}$ *(S. 304)*. Identisch mit Echinopsin (SPÄTH, KOLBE, *M.* **43** [1922], 469). — *V.* In den Samen von

Echinops-Arten (GRESHOFF, *R.* 19, 360). — Nadeln (aus Benzol), Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 152° (G.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und heißem Benzol (G.). Löst sich in ca. 600 Tln. Äther von 15°, in 60 Tln. Wasser von 15°, in 6 Tln. siedendem Wasser G.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung (G.). — Verbindung mit Jod. Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 135° (G.). — $C_{10}H_9ON + HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (G.). — Sulfat. Nadeln mit 2 bezw. $8H_2O$ (G.). — $C_{10}H_9ON + HNO_3 + 3H_2O$ (G.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 204° (G.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_9ON + 2HI + HgI_2$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 178° (G.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: ca. 215° (G.).

2. ***2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin, Chinolon-(2), α-Chinolon (Carbostyril)*** $C_9H_7ON = C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{NH\cdot CO}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-chinolin, S. 219.

N-Methyl-α-chinolon, N-Methyl-carbostyril $C_{10}H_9ON = C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N(CH_3)\cdot CO}$ *(S. 304)*. *B.* Aus 2-Methoxy-chinolin bei langem Aufbewahren, bei Einw. von Sonnenlicht, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad oder bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (H. MEYER, BEER, *M.* 34, 1178). Aus N-Methyl-chinoliniummethylsulfat bei der elektrolytischen Oxydation an einer Eisen-Anode in alkal. Lösung bei Gegenwart von Kaliumferricyanid (O. FISCHER, NEUNDLINGER, *B.* 46, 2546) sowie bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 103, 1977). — F: 74° (P., R.). — Zur Überführung in 2-Chlor-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid vgl. P., R.; F., GUTHMANN, *J. pr.* [2] 93, 379. Liefert beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf 80—100° die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N(CH_3)\cdot C:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl}$ (S. 318) (BAYER & Co., D. R. P. 269894; *C.* 1914 I, 721; *Frdl.* 11, 269).

N-Äthyl-α-chinolon, N-Äthyl-carbostyril $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N(C_2H_5)\cdot CO}$ *(S. 306)*. F: 54° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 98, 221).

1-Methyl-5-jod-chinolon-(2), 1-Methyl-5-jod-carbostyril $C_{10}H_8ONI$, Formel I. *B.* Bei Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 5-Jod-chinolin-jodmethylat (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* 396, 69). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 172°.

I. [Strukturformel: I am C-5; N–CH₃; :O]   II. [Strukturformel: I· am C-6; N–CH₃; :O]

1-Methyl-6-jod-chinolon-(2), 1-Methyl-6-jod-carbostyril $C_{10}H_8ONI$, Formel II. *B.* Bei Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 6-Jod-chinolin-jodmethylat (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* 396, 72). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) oder Blätter (aus Ligroin). F: 129°.

1-Methyl-8-jod-chinolon-(2), 1-Methyl-8-jod-carbostyril $C_{10}H_8ONI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 8-Jod-chinolin-jodmethylat (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* 396, 59). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 168°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

1-Methyl-6-nitro-chinolon-(2), 1-Methyl-6-nitro-carbostyril $C_{10}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 309)*. F: 226° (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] 93, 381). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in p-Dichlor-benzol auf 150° 2-Chlor-6-nitro-chinolin.

1-Methyl-3.6.8-trinitro-chinolon-(2), 1-Methyl-3.6.8-trinitro-carbostyril $C_{10}H_6O_7N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 310)*. F: 213° (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* 50, 342). — Gibt bei der Oxydation mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung 3.5-Dinitro-2-methylamino-benzoesäure.

3. ***1-Oxo-1.2-dihydro-isochinolin, Isochinolon-(1) (Isocarbostyril)*** $C_9H_7ON = C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{CO\cdot NH}$ ist desmotrop mit 1-Oxy-isochinolin, S. 223.

2-Methyl-isochinolon-(1), N-Methyl-isocarbostyril $C_{10}H_9ON = C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{CO\cdot N\cdot CH_3}$ *(S. 311)*. *B.* Aus dem Jodmethylat des [Chinolyl-(2)]-[isochinolyl-(1)]-ketons (Syst. No. 3576)

durch Einw. von Silbersulfat und Behandeln des entstandenen Sulfats mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (VONGERICHTEN, HOMANN, *B.* **45**, 3451). — Krystalle (aus Ligroin). F: 39—40°.

4. ***3-Formyl-indol, Indol-aldehyd-(3), β-Indolaldehyd*** bezw. ***3-Oxymethylen-indolenin*** C_9H_7ON, I. $C_6H_4\langle C(CHO):CH\cdot NH \rangle$ II. $C_6H_4\langle C(:CH\cdot OH)\cdot CH:N \rangle$ Formel I bezw. II *(S. 313)*. *B.* In geringer Menge neben N-Formyl-indol bei Einw. von Ameisensäureisoamylester auf Indolylmagnesiumjodid in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 195; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 272); die Ausbeute erhöht sich wesentlich, wenn man die Umsetzung in Anisol vornimmt (MAJIMA, KOTAKE, *B.* **55** [1922], 3861). — Gibt mit 2 Mol 5-Chlor-2-methyl-indol in Alkohol bei Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure [Indolyl-(3)]-bis-[5-chlor-2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3820) (ELLINGER, FLAMAND, *H.* **78**, 370). — Über Farbreaktionen vgl. HOMER, *Biochem. J.* **7**, 124.

Oxim $C_9H_8ON_2 = C_6H_4 \langle C(CH:N\cdot OH) \rangle CH$ (mit NH). Blättchen. F: 197—200° (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2549). — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 1-Acetyl-3-cyan-indol.

3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_9ON$.

1. ***5-Oxo-3-phenyl-Δ³-pyrrolin, 3-Phenyl-Δ³-pyrrolon-(5)*** $C_{10}H_9ON$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NH\cdot CH$.

1.3-Diphenyl-Δ³-pyrrolon-(5) $C_{16}H_{13}ON$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH$. *B.* Beim Kochen von Phenacylanilin mit Malonester oder Acetondicarbonsäurediäthylester (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 373). Aus 1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) oder mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (A., *A.* **411**, 372). Aus 1.3-Diphenyl-4-benzoyl-Δ³-pyrrolon-(5) beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° (A.). — Tafeln (aus Eisessig). F: 169—170°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Unlöslich in Natronlauge. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung. Wird durch Chromtrioxyd in Eisessig zu Phenylmaleinsäureanil (S. 406) oxydiert. Gibt mit Brom in warmem Eisessig 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-Δ³-pyrrolon-(5) (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 100° 5-Chlor-1.3-diphenyl-pyrrol. Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser ensteht Phenylchlormaleinsäureanil (S. 406). — Die Aceton-Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge erst grün, dann blau; beim Ansäuern schlägt die Farbe in Hellrot um.

1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-Δ³-pyrrolon-(5) $C_{16}H_{12}ONBr$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CH$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Brom auf 1.3-Diphenyl-Δ³-pyrrolon-(5) in warmem Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 374). — Schuppen (aus Eisessig). F: 207—209°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung. Wird durch Chromtrioxyd in Eisessig zu Phenylmaleinsäure-[4-brom-anil] (S. 406) oxydiert. Gibt beim Kochen mit Brom in Eisessig und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser Phenylbrommaleinsäure-[4-brom-anil]. Beim Erhitzen mit Brom im Rohr auf 100° entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{11}ONBr_4$ (s. u.). — Gibt mit Natronlauge die gleiche Farbreaktion wie die vorangehende Verbindung.

Verbindung $C_{16}H_{11}ONBr_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-Δ³-pyrrolon-(5) mit Brom im Rohr auf 100° (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 381). — Gelb. F: 237° (Zers.). Fast unlöslich in Eisessig, Benzol und Wasser. — Spaltet beim Kochen mit Wasser kein Brom ab.

1-β-Naphthyl-3-phenyl-Δ³-pyrrolon-(5) $C_{20}H_{15}ON$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CH$. *B.* Beim Erhitzen von 1-β-Naphthyl-4-phenyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) mit verd. Schwefelsäure (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 371). — Grünlichgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 184—185°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Reduziert Permanganat und addiert Brom.

2. ***2-Oxo-6-methyl-1.2-dihydro-chinolin, 6-Methyl-chinolon-(2) (6-Methyl-carbostyril)*** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-6-methyl-chinolin, S. 224.

1.6-Dimethyl-chinolon-(2), 1.6-Dimethyl-carbostyril $C_{11}H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{N(CH_3)\cdot CO}$ *(S. 315).* *B.* Zur Bildung aus 1.6-Dimethyl-chinoliniumjodid vgl. O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 379. Entsteht aus 1.6-Dimethyl-chinoliniummethylsulfat durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kalilauge (SPÄTH, *M.* **40**, 122) sowie bei der elektrolytischen Oxydation an einer Eisen-Anode in alkal. Lösung bei Gegenwart von Kaliumferricyanid (NEUNDLINGER, CHUR, *J. pr.* [2] **89**, 477). — Nadeln (aus Petroläther). F: 90° (N., CH.). Kp_{15}: 203—204° (SP.). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 220—240° 2-Oxy-6-methyl-chinolin (SP., *M.* **40**, 31). Zur Überführung in 2-Chlor-6-methyl-chinolin durch Phosphorpentachlorid vgl. a. SP.; F., G.

3. ***2-Oxo-8-methyl-1.2-dihydro-chinolin, 8-Methyl-chinolon-(2) (8-Methyl-carbostyril)*** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-8-methyl-chinolin, S. 224.

1.8-Dimethyl-chinolon-(2), 1.8-Dimethyl-carbostyril $C_{11}H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{N(CH_3)\cdot CO}$ *(S. 315).* *B.* Aus 1.8-Dimethyl-chinoliniummethylsulfat durch Behandeln mit Kaliumferricyanid und Kalilauge (SPÄTH, *M.* **40**, 124) oder durch elektrolytische Oxydation an einer Eisen-Anode in alkal. Lösung bei Gegenwart von Kaliumferricyanid (NEUNDLINGER, CHUR, *J. pr.* [2] **89**, 475). — Fast farblose Blättchen (aus Petroläther). F: 100° (N., CH.), 92—93° (SP., *M.* **40**, 124). Kp: ca. 330° (N., CH.); Kp_{13}: 198—198,5° (SP., *M.* **40**, 124). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (N., CH.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 235—240° 2-Oxy-8-methyl-chinolin (SP., *M.* **40**, 30).

4. ***1-Acetyl-pyrrocolin, 1-Acetyl-indolizin*** $C_{10}H_9ON$, Formel I. Zur Konstitution vgl. SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1073; TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1068. — *B.* Beim Kochen von Pyrrocolin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHOLTZ, *B.* **45**, 1724). — Gelbes Öl. Kp: 288° (geringe Zers.); Kp_{18}: 195° (SCH.). — Wird an der Luft allmählich grün, dann blau. Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unverändert. Gibt beim Behandeln mit Benzaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1-Cinnamoyl-pyrrocolin (SCH.).

5. ***Derivat des 1(oder 3)-Acetyl-pyrrocolins*** $C_{10}H_9ON$, Formel I oder II.

x-Nitro-1(oder 3)-acetyl-pyrrocolin, x-Nitro-1(oder 3)-acetyl-indolizin $C_{10}H_8O_3N_2 = NC_8H_5(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1072; TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1069. — *B.* Beim Behandeln von 1.3-Diacetyl-indolizin (Picolid, S. 409) mit Salpetersäure in Essigsäure bei Zimmertemperatur (SCHOLTZ, *B.* **45**, 1722). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 196° (SCH.). Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Pyridin und heißem Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

6. ***2-Acetyl-indol, Methyl-[indolyl-(2)]-keton*** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-2-acetyl-indol $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(CH_3)}>C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diacetyl-mono-methylphenylhydrazon mit verd. Salzsäure (DIELS, KÖLLISCH, *B.* **44**, 266). — Blättchen (aus Petroläther), Nadeln (aus Wasser). F: 72°. Ist anscheinend unzersetzt destillierbar. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Petroläther. — **Pikrat** $C_{11}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 117°.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{17}N_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(CH_3)}>C\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118° (DIELS, KÖLLISCH, *B.* **44**, 267).

1-Methyl-5-nitro-2-acetyl-indol $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Diacetyl-mono-[methyl-4-nitro-phenylhydrazon] mit konz. Schwefelsäure unterhalb 35° (DIELS, DÜRST, *B.* 47, 288). Bei Einw. von Äthylnitrat und konz. Schwefelsäure auf 1-Methyl-2-acetyl-indol unter Kühlung (D., D., *B.* 47, 287). — Braune Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus Eisessig oder Methyläthylketon). F: 199° bis 200°. Unlöslich in Petroläther und Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig + rauchender Salzsäure eine Verbindung $C_{11}H_{13}ON_2Cl$ (s. u.), mit Zinkstaub und Salmiak in Äther 1-Methyl-5-amino-2-acetyl-indol.

Verbindung $C_{11}H_{13}ON_2Cl$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-5-nitro-2-acetyl-indol mit Zinnchlorür in Eisessig + rauchender Salzsäure (DIELS, DÜRST, *B.* 47, 288). — Olivbraune Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus 50%iger Essigsäure). F: 165°. Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und Aceton, sehr leicht in Alkohol und Eisessig.

7. ***3-Acetyl-indol, Methyl-[indolyl-(3)]-keton*** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 316)*. *B.* Bei Einw. von Acetylchlorid auf Indolylmagnesiumjodid in Äther unter Kühlung (ODDO, SESSA, *G.* 41 I, 237). — Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol. Löslich in warmer Kalilauge. — Pikrat. Gelbrote Krystalle (aus Benzin). Sintert bei 172°, schmilzt bei 183°.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{15}N_3 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5]}{NH}{>}CH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Acetyl-indol mit essigsaurem Phenylhydrazin in verd. Alkohol (ODDO, SESSA, *G.* 41 I, 238). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118°.

1.3-Diacetyl-indol $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO\cdot CH_3)}{N(CO\cdot CH_3)}{>}CH$ *(S. 316)*. *B.* In geringer Menge neben 3-Acetyl-indol beim Behandeln von Indolylmagnesiumjodid mit Acetylchlorid in Äther (ODDO, SESSA, *G.* 41 I, 239). — F: 146°.

8. ***2-Methyl-3-formyl-indol, 2-Methyl-indol-aldehyd-(3)*** bezw. ***2-Methyl-3-oxymethylen-indolenin*** $C_{10}H_9ON$, Formel I bezw. II *(S. 316)*. *B.* Zur Bildung beim Erhitzen von 2-Methylindol mit Chloroform und wäßrig-alkoholischer Kalilauge vgl. ELLINGER, MATSUOKA, *H.* 91, 49. Entsteht in guter Ausbeute beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 2-Methylindol, wasserfreier Blausäure und Zinkchlorid in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BARGER, EWINS, *Biochem. J.* 11, 59). In geringer Menge neben 1-Formyl-2-methyl-indol bei Einw. von Ameisensäureisoamylester auf [2-Methyl-indolyl-(1oder 3)]-magnesiumjodid (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 195; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 270). In sehr geringer Menge beim Erhitzen von 1-Formyl-2-methyl-indol auf 200—210° bei Gegenwart von Zinkchlorid (A., P., *G.* 51 I, 271). Bei der Oxydation von α-Amino-β-[2-methyl-indolyl-(3)]-propionsäure mit Eisenchlorid in heißer wäßriger Lösung (ELL., M., *H.* 91, 54). — Prismen und Würfel (aus Benzol). F: 198° (ELL., M.), 199—200° (A., P.), 202—203° (B., Ew.). Sublimiert beim Erhitzen unter vermindertem Druck (B., Ew.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3) (A.; A., P.). Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure das Sulfat des [2-Methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-methans (Syst. No. 3490) (ELLINGER, FLAMAND, *H.* 71, 9; vgl. KÖNIG, *J. pr.* [2] 84, 211; SCHOLTZ, *B.* 46, 2539; H. FISCHER, PISTOR, *B.* 56 [1923], 2316). Beim Erhitzen mit Hippursäure, Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht die Verbindung $HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C(CH_3)}{>}C\cdot CH:C\cdot N:C\cdot C_6H_5$ (mit OC—O zwischen den beiden C) (Syst. No. 4555) (ELL., MATSUOKA, *H.* 91, 50; B., Ew.). Bei der Kondensation mit 2-Methyl-indol erhält man Tris-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3820) (ELL., FL., *H.* 71, 13; vgl. F., P., *B.* 56, 2315). Die Umsetzung mit Chinaldin-jodmethylat in siedendem Methanol bei Gegenwart von Piperidin führt zu [2-Methyl-indol-(3)]-[1-methyl-chinolin-(2)]-dimethincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491); reagiert analog mit Lepidin-jodmethylat (KÖNIG, *J. pr.* [2] 85, 519).

Oxim $C_{10}H_{10}ON_2 = HNC_8H_4(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin (KÖNIG, *J. pr.* [2] 84, 213) oder wäßrig-alkoholischer Natriumcarbonat-Lösung (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 23 II, 96). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin + Essigester). F: 154° (K.), 153° (A., A.).

Phenylhydrazon $C_{16}H_{15}N_3 = HNC_8H_4(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt das Hydrobromid des [2-Methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-methans (Syst. No. 3490) mit Phenylhydrazin (KÖNIG, *J. pr.* [2] **84**, 216). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

1.2-Dimethyl-3-formyl-indol, 1.2-Dimethyl-indol-aldehyd-(3) $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CHO)}{N(CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 95). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 129°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 1.2-Dimethyl-indol-carbonsäure-(3).

Oxim $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot NC_8H_4(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 1.2-Dimethyl-indol-aldehyd-(3) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 96). — Nadeln (aus Benzol). F: 171°.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{17}N_3 = CH_3\cdot NC_8H_4(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-indol-aldehyd-(3) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 95). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (Zers.).

4. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$.

1. ***5-Oxo-3-p-tolyl-Δ²-pyrrolin, 3-p-Tolyl-Δ²-pyrrolon-(5)*** $C_{11}H_{11}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{OC\cdot NH\cdot CH}$.

1-Phenyl-3-p-tolyl-Δ²-pyrrolon-(5) $C_{17}H_{15}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-p-tolyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) oder von 1-Phenyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) mit ca. 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 366). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 215—217°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Ligroin. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung. Addiert in Eisessig-Lösung Brom. — Die Lösung in Aceton wird auf Zusatz von Natronlauge erst grün, dann hellblau.

2. ***2-Oxo-3-methyl-4-phenyl-Δ⁴-pyrrolin, 3-Methyl-4-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(2)*** $C_{11}H_{11}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C\text{——}CH\cdot CH_3}{HC\cdot NH\cdot CO}$.

3-Methyl-1.4-diphenyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) $C_{17}H_{15}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C\text{——}CH\cdot CH_3}{HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung, neben 3-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) (ALMSTRÖM, *A.* **416**, 282). Aus der letztgenannten Verbindung durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (A., *A.* **416**, 284). Bei Einw. von Dimethylsulfat auf 1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) in Natronlauge, neben 2-Methoxy-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol (Syst. No. 3239) (A., *A.* **416**, 286). — Nadeln (aus Methanol). F: 113—114°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Methanol und Alkohol. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung langsam. Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig Methylphenylmaleinsäureanil (Syst. No. 3222). Addiert Brom in Eisessig.

3. ***2-Oxo-6.8-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin, 6.8-Dimethyl-chinolon-(2) (6.8-Dimethyl-carbostyril)*** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin, S. 225.

(Formel: CH_3 an C-6, CH_3 an C-8, N–H, :O)

1.6.8-Trimethyl-chinolon-(2), 1.6.8-Trimethyl-carbostyril $C_{12}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=}CH}{N(CH_3)\cdot CO}$. *B.* Man behandelt 6.8-Dimethyl-chinolin mit Dimethylsulfat und läßt auf das Reaktionsprodukt in alkal. Lösung Kaliumferricyanid einwirken (SPÄTH, *M.* **40**, 112). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 71—72°. Kp_{15}: 217—220°. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 135—140° 2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin; bei Gegenwart von überschüssigem Phosphorpentachlorid und anhaltendem Erhitzen entsteht 2.x-Dichlor-6.8-dimethyl-chinolin.

4. ***5-Methyl-1-acetyl-pyrrocolin, 5-Methyl-1-acetyl-indolizin*** („Acetylmethylpyrindol") $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-pyrrocolin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 677). — Gelbes Öl. Kp_{20}: 196—197°. Wird an der Luft allmählich dunkler.

CH_3· [Formel: N, CH, CH, C, CO·CH_3]

Phenylhydrazon $C_{17}H_{17}N_3 = NC_8H_5(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Phenylhydrazin in Eisessig (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 678). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

5. ***3-Propionyl-indol, Äthyl-[indolyl-(3)]-keton*** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Umsetzen von Indolylmagnesiumjodid mit Propionylchlorid in Äther (ODDO, SESSA, *G.* **41** I, 240). — Krystalle (aus Benzol). F: 157—158°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Petroläther. — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Indol-carbonsäure-(3).

[Formel: C·CO·C_2H_5, CH, NH]

Oxim $C_{11}H_{12}ON_2 = HNC_8H_5\cdot C(C_2H_5):N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 3-Propionyl-indol mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (ODDO, SESSA, *G.* **41** I, 241). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120—122°.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{17}N_3 = HNC_8H_5\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Propionyl-indol und Phenylhydrazin-acetat in verd. Alkohol (ODDO, SESSA, *G.* **41** I, 241). — Rote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 109—110°.

1.3-Dipropionyl-indol $C_{14}H_{15}O_2N = C_6H_4<{C(CO\cdot C_2H_5)\atop N(CO\cdot C_2H_5)}>CH$. *B.* In geringer Menge neben 3-Propionyl-indol beim Umsetzen von Indolylmagnesiumjodid mit Propionylchlorid in Äther (ODDO, SESSA, *G.* **41** I, 241). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 128—130°.

6. ***2-Methyl-3-acetyl-indol*** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 317)*. *B.* Beim Umsetzen von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Acetylchlorid in Äther (ODDO, *G.* **43** II, 198; SALWAY, *Soc.* **103**, 355). Neben 2-Methyl-3-chloracetyl-indol bei Einw. von Chloracetylchlorid auf [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumjodid (S., *Soc.* **103**, 354). — Tafeln (aus Chloroform), Nadeln (aus Alkohol oder Benzin). F: 196° (O.), 197° (S.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform (O.; S.). Löslich in Salzsäure (O.). — Ist beständig gegen heiße Alkalilaugen (O.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe (O.). Fällungen mit anorganischen Verbindungen: O. — $C_{11}H_{11}ON + HCl$. Körniges Pulver. Wird an der Luft leicht hydrolysiert (O.). — $C_{11}H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. F: 158° (Zers.) (O.). Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Alkohol und Wasser zersetzt. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Flocken. F: 195° (Zers.) (O.). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

[Formel: C·CO·CH_3, C·CH_3, NH]

Oxim $C_{11}H_{12}ON_2 = HNC_8H_4(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 199° (Zers.) (SALWAY, *Soc.* **103**, 355).

2-Methyl-3-chloracetyl-indol $C_{11}H_{10}ONCl = C_6H_4<{C(CO\cdot CH_2Cl)\atop NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Umsetzen von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Chloracetylchlorid in Äther (SALWAY, *Soc.* **103**, 355). Neben 2-Methyl-3-acetyl-indol bei Einw. von Chloracetylchlorid auf [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumjodid in Äther (S., *Soc.* **103**, 354). — Nadeln (aus Essigester). F: 220°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol und Essigester. — Liefert mit Dimethylamin in Alkohol bei 100° 2-Methyl-3-dimethylaminoacetyl-indol und die Verbindung $\left[HN<{C_6H_4\atop C(CH_3)}>C\cdot CO\cdot CH_2-\right]_2N(CH_3)_2Cl$ (Syst. No. 3427).

7. ***3-Methyl-2-acetyl-indol, 2-Acetyl-skatol*** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 317)*. *B.* Neben geringen Mengen N-Acetyl-skatol aus [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid und Acetylchlorid auf dem Wasserbad (ODDO, *G.* **43** II, 202). — Nadeln (aus Petroläther). F: 146,5°. — Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Fällungen mit anorganischen Stoffen: O. — $2C_{11}H_{11}ON + HCl$. Gelbe Krystalle. Löslich in Äther. Wird an der Luft hydrolysiert. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.

[Formel: C·CH_3, C·CO·CH_3, NH]

5. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{13}ON$.

1. ***2-Oxo-3-äthyl-4-phenyl-Δ⁴-pyrrolin, 3-Äthyl-4-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(2)*** $C_{12}H_{13}ON$ = $C_6H_5 \cdot C$——$CH \cdot C_2H_5$ / $HC \cdot NH \cdot CO$.

3-Äthyl-1.4-diphenyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) $C_{18}H_{17}ON$ = $C_6H_5 \cdot C$——$CH \cdot C_2H_5$ / $HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) durch Erhitzen mit Äthyljodid und verd. Natronlauge auf 125° oder durch Behandeln mit Diäthylsulfat und verd. Natronlauge (ALMSTRÖM, *A.* **416**, 287). — Tafeln (aus Alkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig Äthylphenylmaleinsäure-anil (Syst. No. 3222).

2. ***3-Oxo-2.2-dimethyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolin, 2.2-Dimethyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(3)*** $C_{12}H_{13}ON$ = HC——CO / $C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$.

1.2.2-Trimethyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(3) $C_{13}H_{15}ON$ = HC——CO / $C_6H_5 \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von [α-(Methyl-benzoyl-amino)-isobutyryl]-malonsäuredimethylester mit Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* **46**, 1357). — Tafeln (aus Ligroin). F: 100°; Kp_{768}: 346° bis 347° (korr.; Zers.) (G., *B.* **46**, 1358). Leicht löslich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln (G., *B.* **46**, 1358). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol 1.2.2-Trimethyl-5-phenyl-pyrrolidon-(3) (G., *B.* **47**, 2924). — Pikrat. Nadeln. F: 147° (G., *B.* **46**, 1358).

1-Äthyl-2.2-dimethyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(3) $C_{14}H_{17}ON$ = HC——CO / $C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von [α-(Äthyl-benzoyl-amino)-isobutyryl]-malonsäuredimethylester mit Jodwasserstoffsäure (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 612). — Prismen (aus Ligroin). F: 50°. — Hydrojodid. Krystalle (aus Essigester). F: 170°. Färbt sich rasch gelb. — Pikrat $C_{14}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 145—146°.

3. ***1-Methyl-3-propionyl-pyrrocolin, 1-Methyl-3-propionyl-indolizin*** $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1071; **63** [1930], 470. — *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin mit Propionsäureanhydrid im Rohr auf 220° (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1081). — Nadeln (aus Wasser). F: 86°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in verd. Säuren. — Entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung augenblicklich.

(Formel: C·CO·C₂H₅ / N / C / CH / CH₃)

Semicarbazon $C_{13}H_{16}ON_4 = NC_8H_5(CH_3) \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-propionyl-pyrrocolin und Semicarbazid-hydrochlorid bei Gegenwart von Kaliumacetat in Alkohol (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1082). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

4. ***3-Butyryl-indol, Propyl-[indolyl-(3)]-keton*** $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Indolylmagnesiumjodid mit Butyrylchlorid in Äther (ODDO, SESSA, *G.* **41** I, 243). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Petroläther. — Ist beständig gegen siedende Alkalien.

(Formel: C·CO·CH₂·C₂H₅ / NH / CH)

Phenylhydrazon $C_{18}H_{19}N_3 = HNC_8H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 107° (ODDO, SESSA, *G.* **41** I, 243).

5. ***2-Methyl-3-propionyl-indol*** $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Propionylchlorid (ODDO, *G.* **43** II, 208). — Krystalle (aus Benzol). F: 194°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung 2-Acetamino-benzoesäure.

(Formel: C·CO·C₂H₅ / NH / C·CH₃)

6. ***3-Methyl-2-propionyl-indol, 2-Propionyl-skatol*** $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 1-Propionyl-3-methylindol beim Erwärmen von [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid mit Propionylchlorid (ODDO, *G.* **43** II, 207). — F: 161°. — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Indol-carbonsäure-(3).

(Formel: C·CH₃ / NH / C·CO·C₂H₅)

6. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{15}ON$.

1. ***3-Oxo-2.2-dimethyl-5-m-tolyl-Δ⁴-pyrrolin, 2.2-Dimethyl-5-m-tolyl-Δ⁴-pyrrolon-(3)*** $C_{13}H_{15}ON$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{:}CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot NH$ (ring: HC——CO over $CH_3\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$).

1.2.2-Trimethyl-5-m-tolyl-Δ⁴-pyrrolon-(3) $C_{14}H_{17}ON$ = HC——CO / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von [α-(Methyl-m-toluyl-amino)-isobutyryl]-malonsäuredimethylester mit Jodwasserstoffsäure (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 615). — Plättchen (aus Ligroin). F: 83°. — Pikrat $C_{14}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 154°.

2. ***3-Oxo-2.2-dimethyl-5-p-tolyl-Δ⁴-pyrrolin, 2.2-Dimethyl-5-p-tolyl-Δ⁴-pyrrolon-(3)*** $C_{13}H_{15}ON$ = HC——CO / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$.

1.2.2-Trimethyl-5-p-tolyl-Δ⁴-pyrrolon-(3) $C_{14}H_{17}ON$ = HC——CO / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von [α-(Methyl-p-toluyl-amino)-isobutyryl]-malonsäuredimethylester mit Jodwasserstoffsäure (IMMENDÖRFER, *B* **48**, 614). — Platten. F: 125°. — Pikrat $C_{14}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 134,5—136°.

3. ***3-Oxo-2-methyl-2-äthyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolin, 2-Methyl-2-äthyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(3)*** $C_{13}H_{15}ON$ = HC——CO / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)$.

1.2-Dimethyl-2-äthyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(3) $C_{14}H_{17}ON$ = HC——CO / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln von [α-(Methyl-benzoyl-amino)-α-methyl-butyryl]-malonsäuredimethylester mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) erst in der Kälte, dann in der Siedehitze (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 610). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91,5—93°. Schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser. — Hydrojodid. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Chloroaurat. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

4. ***2-Methyl-3-butyryl-indol*** $C_{13}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Butyrylchlorid (ODDO, *G.* **43** II, 210). — Krystalle (aus Benzol). F: 157—158°. Wird an der Luft leicht gelblich. Löslich in Benzin und Alkohol, schwer löslich in Ligroin und Wasser.

(Formel: C_6H_4-Ring mit $C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ und NH—$\overset{\|}{C}\cdot CH_3$)

7. 3-Oxo-2.2-diäthyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolin, 2.2-Diäthyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(3) $C_{14}H_{17}ON$ = HC——CO / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot C(C_2H_5)_2$.

1-Methyl-2.2-diäthyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(3) $C_{15}H_{19}ON$ = HC——CO / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot C(C_2H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von Jodwasserstoffsäure auf [α-(Methyl-benzoyl-amino)-α-äthyl-butyryl]-malonsäuredimethylester, zum Schluß in der Siedehitze (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 608). — Blätter (aus Äther). F: 138°. — Pikrat. Schmilzt unscharf bei 152°.

8. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{19}ON$.

1. ***4-Oxo-2.2-dimethyl-6-styryl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-styryl-piperidon-(4), „Cinnamaldiacetonamin“*** $C_{15}H_{19}ON$ = $H_2C\cdot CO\cdot CH_2$ / $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-styryl-piperidon-(4), „Nitrosocinnamaldiacetonamin“ $C_{15}H_{18}O_2N_2$ = H_2C—CO—CH_2 / $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Cinnamaldiacetonamin mit Natriumnitrit und verd. Säure (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* **107**, 1675). —

Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 126°. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter Ausschluß von Sauerstoff niedrigschmelzendes Isopropyliden-cinnamal-aceton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 215).

2. *4-Oxo-2.2.6-trimethyl-5-benzal-piperidin, 2.2.6-Trimethyl-5-benzal-piperidon-(4), „Benzalvinyldiacetonamin"* $C_{15}H_{19}ON$ = $C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$ *(S. 321)*. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Vinyldiacetonamin und Benzaldehyd und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumcarbonat-Lösung (HARRIES, *A.* **417**, 117, 189; vgl. PAULY, RICHTER, *B.* **41**, 465). — $Kp_{1,3}$: 140—142°. — Pikrat $C_{15}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Beginnt bei 150° sich zu zersetzen; F: 192°.

7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_7ON$.

1. *2-Formyl-chinolin, Chinolin-aldehyd-(2)* $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 322)*. *B.* Man erhitzt Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon mit verd. Salzsäure und 2.4-Dinitro-benzaldehyd unter Druck auf 120—130° und filtriert das entstandene [2.4-Dinitro-benzaldehyd]-phenylhydrazon ab (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **46**, 57). — Tafeln (aus Ligroin). F: 70—71°.

N · CHO

Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon $C_{16}H_{13}N_3 = NC_9H_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 322)*. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Jodäthylats (s. u.) unter 0,1—0,2 mm Druck (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **46**, 55). — Gelbbraune Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 203° bis 204°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther. — Hydrochlorid. Rote Nadeln. F: ca. 237° (Zers.).

4-Dimethylamino-anil des Chinolin-aldehyd-(2)-hydroxyäthylats $C_{20}H_{23}ON_3 = (HO)(C_2H_5)NC_9H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. — Jodid $C_{20}H_{22}N_3\cdot I$. *B.* Beim Kochen von Chinaldinjodäthylat mit p-Nitroso-dimethylanilin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Piperidin (KAUFMANN, D. R. P. 243078; *C.* **1912** I, 619; *Frdl.* **10**, 285; K., VALLETTE, *B.* **45**, 1738). Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 200° (Zers.) (K.; K., V.). Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol mit tiefblauer, schwer löslich in heißem Wasser mit rötlichblauer Farbe (K.). Beim Auflösen in verd. Salzsäure und sofortigen Zufügen von Phenylhydrazin erhält man das Phenylhydrazon des Chinolin-aldehyd-(2)-jodäthylats; wird Phenylhydrazin erst nach einiger Zeit zugefügt, so entsteht daneben das Phenylhydrazon des Chinolin-aldehyd-(2)-chloräthylats (K., V., *B.* **45**, 1741; **46**, 53).

Phenylhydrazon des Chinolin-aldehyd-(2)-hydroxyäthylats $C_{18}H_{19}ON_3 = (HO)(C_2H_5)NC_9H_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid und das Jodid entstehen nebeneinander, wenn man das 4-Dimethylamino-anil des Chinolin-aldehyd-(2)-jodäthylats in verd. Salzsäure auflöst und nach einiger Zeit Phenylhydrazin zufügt (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **45**, 1741; **46**, 53). — Chlorid und Jodid geben bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Salzsäure Anilin und eine nach Pfeffer riechende, ölige Base (K., V., *B.* **46**, 54). — Chlorid $C_{18}H_{18}N_3\cdot Cl$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 180° (Zers.) (K., V., *B.* **46**, 53). Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{18}H_{18}N_3\cdot I$. Rote Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 245° (K., V., *B.* **45**, 1741). Schwerer löslich in Wasser als das Chlorid (K., V., *B.* **46**, 53).

2. *6-Formyl-chinolin, Chinolin-aldehyd-(6)* $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Dibrommethyl-chinolin mit Wasser (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 28). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt im Krystallwasser bei 55°, wasserfrei bei 75—76°. — Gibt beim Erwärmen mit Chromschwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(6). — $2C_{10}H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 244°.

OHC · N

Anil $C_{16}H_{12}N_2 = NC_9H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit Anilin-hydrochlorid in Wasser (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 31). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°.

o-Tolylimid $C_{17}H_{14}N_2 = NC_9H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit o-Toluidin-hydrochlorid in Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 31) — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97°.

Oxim $C_{10}H_8ON_2 = NC_9H_6\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Chinolin-aldehyd-(6) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 30). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 191°.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{13}N_3 = NC_9H_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit salzsaurem Phenylhydrazin in Eisessig (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 31). — Gelbrote Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 185°.

Semicarbazon $C_{11}H_{10}ON_4 = NC_9H_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit salzsaurem Semicarbazid in verd. Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 30). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 239°.

Azin $C_{20}H_{14}N_4 = NC_9H_6\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit Hydrazinsulfat in verd. Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 29). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 261°. Schwer löslich in Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot CHO$. — Jodid $C_{11}H_{10}ON\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Chinolin-aldehyd-(6) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 32). Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert bei Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-6-formyl-chinolon-(2).

3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) $C_{10}H_6ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-6-dibrommethyl-chinolin mit Kaliumcarbonat-Lösung im Rohr auf 115—120° (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 34). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139°. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 3-Brom-chinolin-carbonsäure-(6) und 5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2.3).

[Formel: OHC· (Chinolinring, N) ·Br]

Anil $C_{16}H_{11}N_2Br = NC_9H_5Br\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) mit Anilin-hydrochlorid in Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 36). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124°.

Oxim $C_{10}H_7ON_2Br = NC_9H_5Br\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 36). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217°.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{12}N_3Br = NC_9H_5Br\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) mit salzsaurem Phenylhydrazin in Eisessig (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 36). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195°.

Azin $C_{20}H_{12}N_4Br_2 = NC_9H_5Br\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_9H_5NBr$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) mit Hydrazinsulfat in verd. Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 36). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 194°.

3. ***8-Formyl-chinolin, Chinolin-aldehyd-(8)*** $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 322)*. *B.* Zur Bildung aus 8-Brommethyl-chinolin vgl. a. HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 39. — Gibt beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid in Äther Methyl-[chinolyl-(8)]-carbinol.

[Formel: Chinolinring, N, OHC in 8-Stellung]

S. 322, Z. 1 v. u. statt „8-Oxymethyl-chinolin beim" lies „8-Brommethyl-chinolin bei Einw. von alkoh. Kalilauge und nachfolgendem".

2. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_9ON$.

1. ***2-Benzoyl-pyrrol, Phenyl-α-pyrryl-keton*** $C_{11}H_9ON = \begin{matrix} HC & — & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 324)*. *B.* Beim Umsetzen von Pyrrylmagnesiumjodid in äther. Lösung mit Benzoylchlorid (ODDO, *B.* **43**, 1018; *G.* **40** II, 362) oder mit Benzoesäureanhydrid (O., DAINOTTI, *G.* **42** I, 730). — Nadeln (aus Wasser). F: 79° (O., D.). Kp: 305° (O.).

1-Methyl-2-benzoyl-pyrrol $C_{12}H_{11}ON = \begin{matrix} HC & — & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot & & C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus N-Methyl-pyrrol und Benzoylchlorid (HESS, WISSING, *B.* **47**, 1423; vgl. ODDO, *B.* **47**, 2429; *G.* **44** I, 708). Man läßt Natrium auf 2-Benzoyl-pyrrol in Benzol einwirken und kocht das Reaktionsgemisch mit Oxalsäuredimethylester (TRONOW, Ж. **49**, 276; *C.* **1923** III, 775). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{747}: 299—301° (T.); Kp_{20}: 159—160° (korr.) (H., W.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (H., W.). D_4^{15}: 1,1312; n_D^{15}: 1,6225 (T.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (H., W.). — Verfärbt sich langsam an der Luft (H., W.).

2. ***2-Acetyl-chinolin, Methyl-[chinolyl-(2)]-keton*** $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von 2¼ Mol Methylmagnesiumjodid auf 2-Cyan-chinolin in Benzol + Äther (KAUFMANN, DÄNDLIKER, BURKHARDT, *B.* **46**, 2931; K., D. R. P. 282457; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 738). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52°. Kp_{13}: 146—148°; ist mit Wasserdampf flüchtig; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln; riecht jasminartig (K., D., B.).

[Formel: Chinolinring, N, ·CO·CH₃ in 2-Stellung]

Oxim $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_6 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 2-Acetyl-chinolin und Hydroxylamin-hydrochlorid (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 285637; *C.* **1915** II, 509; *Frdl.* **12**, 735). — Gibt bei der Hydrierung in verd. Salzsäure bei Gegenwart von Palladiumschwarz 2-[α-Amino-äthyl]-chinolin. — Hydrochlorid. F: 226°.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}N_3 = NC_9H_6 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Acetyl-chinolin und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (KAUFMANN, DÄNDLIKER, BURKHARDT, *B.* **46**, 2932). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

3. ***4-Acetyl-chinolin, Methyl-[chinolyl-(4)]-keton*** $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 4-Cyan-chinolin in Äther (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, *B.* **45**, 3093; KAUF., D. R. P. 276656; *C.* **1914** II, 367; *Frdl.* **11**, 979; vgl. KAUF., KU., PEY., *B.* **46**, 59). Beim Erhitzen von β-Oxo-β-[chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester (Syst. No. 3366) mit 25%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1033; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 268830; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 980). — $Kp_{0,06}$: 99° (KAUF., KU., PEY.); $Kp_{0,2}$: 106° (unkorr.) (KAUF.); Kp_3: 138° (KAUF., PEY., KU.); Kp_8: 153—155° (korr.) (R., PA.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (KAUF., PEY., KU.; KAUF.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther und Ligroin, sehr schwer in Wasser (KAUF., PEY., KU.). — Gibt beim Behandeln mit Amylnitrit und Natriumäthylat-Lösung 4-Oximinoacetyl-chinolin (KAUF., KU., PEY., *B.* **46**, 62). — $C_{11}H_9ON + HCl$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 200—214° (Zers.) (KAUF., PEY., KU.; KAUF.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 165—170° (Zers.) (KAUF., PEY., KU.; KAUF.). — Acetat $C_{11}H_9ON + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Ligroin oder Essigsäure). F: 70° (KAUF., PEY., KU.; KAUF.).

Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}N_3 = NC_9H_6 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Acetyl-chinolin mit Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, *B.* **45**, 3095; KAUF., D. R. P. 276656; *C.* **1914** II, 367; *Frdl.* **11**, 979). — Hellgelbe Krystalle (aus Ligroin). Leicht löslich in Eisessig mit orangeroter Farbe, in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin (K., P., K.). Löslich in Mineralsäurem mit orangeroter Farbe (K., P., K.). — Pikrat $C_{17}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 224° (Zers.) (K., P., K.; K.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in Eisessig.

4-Acetyl-chinolin-hydroxymethylat $C_{12}H_{13}O_2N = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot CO \cdot CH_3$. — Jodid $C_{12}H_{12}ON \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Acetyl-chinolin mit Methyljodid auf 100° (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, *B.* **45**, 3095; KAUF., D. R. P. 276656; *C.* **1914** II, 367; *Frdl.* **11**, 979). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 172° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelblicher, schwerer in Alkohol mit orangegelber Farbe, ziemlich schwer in Chloroform mit roter Farbe (K., P., K.).

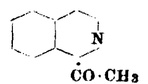
4-Bromacetyl-chinolin, Brommethyl-[chinolyl-(4)]-keton $C_{11}H_8ONBr = NC_9H_6 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Behandeln von 4-Acetyl-chinolin mit Brom in Schwefelkohlenstoff (KAUFMANN, D. R. P. 268931; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 977). Beim Erwärmen von β-Oxo-β-[chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester mit Brom und 24%iger Bromwasserstoffsäure (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 152). — Krystalle (aus Äther). F: 74—75°; sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther, Petroläther und Wasser (R., P., KI.). — Wird bald hellblau (R., P., KI.). — $C_{11}H_8ONBr + HBr$. Citronengelbe Krystalle. F: ca. 200—210° (KAUF.), 220° (Zers.) (R., P., KI.).

4. ***8-Acetyl-chinolin, Methyl-[chinolyl-(8)]-keton*** $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtiger Oxydation von Methyl-[chinolyl-(8)]-carbinol mit verd. Chromschwefelsäure (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 48). — Nadeln, die sich am Licht rötlich färben. F: 45°. Kp: ca. 295°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolin-carbonsäure-(8).

Oxim $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_6 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 8-Acetyl-chinolin mit Hydroxylamin in Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 49). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137°. — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 8-Acetamino-chinolin.

Semicarbazon $C_{12}H_{12}ON_4 = NC_9H_6 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 8-Acetyl-chinolin mit Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 50). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 223°.

5. ***1-Acetyl-isochinolin, Methyl-[isochinolyl-(1)]-keton*** $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Umsetzen von 1-Cyan-isochinolin mit Methylmagnesiumjodid in Äther (KAUFMANN, DÄNDLIKER, BURKHARDT, *B.* **46**, 2934; K., D. R. P. 282457; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 738).



— Schwach riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 48°; Kp_{12}: 149—150°; ist mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (K., D., B.). — Das Phenylhydrazon zersetzt sich bei 160° (K., D., B.).

3. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{11}ON$.

1. ***2-Phenacetyl-pyrrol, Benzyl-α-pyrryl-keton*** $C_{12}H_{11}ON$ = $\begin{matrix} HC\text{———}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Pyrrylmagnesiumjodid mit Phenylessigsäurechlorid in Äther (ODDO, *B.* **43**, 1019; *G.* **40 II**, 364). — Schuppen (aus Wasser oder aus Petroläther und Benzol). F: 95°. Kp: 335—340°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. Löslich in siedender Kalilauge. — $AgC_{12}H_{10}ON$. Niederschlag. Löslich in Ammoniak (O., *G.* **40 II**, 365).

Phenylhydrazon $C_{18}H_{17}N_3 = NC_4H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenacetyl-pyrrol mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (ODDO, *B.* **43**, 1019; *G.* **40 II**, 365). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. ***2-Phenacyl-pyrrol, ω-[α-Pyrryl]-acetophenon*** $C_{12}H_{11}ON$ = $\begin{matrix} HC\text{———}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

4-Nitro-2-phenacyl-pyrrol $C_{12}H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C\text{———}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen β-Amino-propiophenon und Natrium-nitromalondialdehyd mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HALE, BRITTON, *Am. Soc.* **41**, 1025). Beim Erwärmen von Nitromalondialdehyd-mono-[β-benzoyl-äthylimid] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 377) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (H., B., *Am. Soc.* **41**, 1026). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — $2C_{12}H_{10}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 300°.

3. ***2-Propionyl-chinolin, Äthyl-[chinolyl-(2)]-keton*** $C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von $2^1/_4$ Mol Äthylmagnesiumbromid auf 2-Cyan-chinolin in Benzol + Äther (KAUFMANN, DÄNDLIKER, BURKHARDT, *B.* **46**, 2932; K., D.R.P. 282457; *C.* **1915 I**, 583; *Frdl.* **12**, 738). — Jasminähnlich riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59—60°; ist mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (K., D., B.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 106° (K., D., *B.*).

N · $CO\cdot C_2H_5$

4. ***4-Propionyl-chinolin, Äthyl-[chinolyl-(4)]-keton*** $C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester oder 4-Cyan-chinolin in Äther (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1030). Beim Behandeln von β-Oxo-β-[chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Schwefelsäure (R., P., KINDLER, *B.* **50**, 156; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 280970; *C.* **1915 I**, 28; *Frdl.* **12**, 736). — Angenehm riechendes gelbliches Öl. Kp_{8-9}: 163—166° (korr.) (R., P.); Kp_{12}: 170 bis 174° (R., P., K.; Z. & Co.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser (R., P.). — Wird an der Luft allmählich gelbbraun (R., P.). Bildet ein bei 87° schmelzendes Acetat (R., P.).

$CO\cdot C_2H_5$ · N

5. ***8-Propionyl-chinolin, Äthyl-[chinolyl-(8)]-keton*** $C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtiger Oxydation von Äthyl-[chinolyl-(8)]-carbinol mit verd. Chromschwefelsäure (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 52). — Kp: ca. 290°.

N · $CO\cdot C_2H_5$

Semicarbazon $C_{13}H_{14}ON_4 = NC_9H_6\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 8-Propionyl-chinolin mit Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°.

6. ***2-Methyl-3-acetyl-chinolin, 3-Acetyl-chinaldin*** $C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_3$ · N · CH_3

2-Methyl-3-bromacetyl-chinolin, 3-Bromacetyl-chinaldin $C_{12}H_{10}ONBr$ = $NC_9H_5(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Bei Einw. von Brom auf 3-Acetyl-chinaldin in Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 463). — Krystalle (aus

Methanol). Zersetzt sich langsam oberhalb 50°; F: 102—103° (korr.). Leicht löslich in Äther und Chloroform. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

4. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{13}ON$.

1. ***2-[β-Phenyl-propionyl]-pyrrol, β-Phenäthyl-α-pyrryl-keton*** $C_{13}H_{13}ON = \begin{matrix} HC\!-\!-\!-\!CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Cinnamoyl-pyrrol mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz in Alkohol auf dem Wasserbad (BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* **42** II, 429). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure.

2. ***2.4-Dimethyl-5-benzoyl-pyrrol*** $C_{13}H_{13}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C\!-\!-\!-\!CH \\ \| \quad\quad \| \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* In geringerer Menge neben 2-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol beim Erhitzen von salzsaurem ω-Amino-acetophenon mit Acetylaceton und Natriumacetat in 75%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 302). — Tafeln (aus Methanol). F: 118—119° (A.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin (A.). — Spaltet beim Erwärmen mit Schwefelsäure Benzoesäure ab (A.). Liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von wenig Zinkchlorid Bis-[2.4-dimethyl-5-benzoyl-pyrryl-(3)]-methan (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **20** II, 315; *G.* **42** I, 20); reagiert analog mit anderen aliphatischen Aldehyden (C.; C., BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 604).

3. ***2-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol*** $C_{13}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\!-\!-\!-\!C\cdot CO\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 326)*. F: 153° (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 302). — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Zinkchlorid Bis-[5-methyl-3-phenyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-methan (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 604). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure erhält man eine Verbindung $C_{15}H_{15}O_2N$ (s. u.) (A., *A.* **409**, 304).

Verbindung $C_{15}H_{15}O_2N$ [2-Methyl-4-phenyl-1.3(oder 3.5)-diacetyl-pyrrol(?)]. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 304). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin.

1.2-Dimethyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol $C_{14}H_{15}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\!-\!-\!-\!C\cdot CO\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man kocht das Hydrobromid des ω-Methylamino-acetophenons mit Acetylaceton und Natriumacetat in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 301). — Gelbliche Säulen (aus verd. Methanol). F: 67° bis 68°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Ligroin.

2-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol $C_{19}H_{17}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\!-\!-\!-\!C\cdot CO\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von ω-Anilino-acetophenon mit Acetylaceton in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 297). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-1.4-diphenyl-pyrrol.

5. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{15}ON$.

1. ***2-Methyl-4-p-tolyl-3-acetyl-pyrrol*** $C_{14}H_{15}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\!-\!-\!-\!C\cdot CO\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-3-acetyl-pyrrol $C_{20}H_{19}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\!-\!-\!-\!C\cdot CO\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von ω-Anilino-4-methyl-acetophenon mit Acetylaceton in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 299). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-pyrrol.

2. ***2.3.5-Trimethyl-4-benzoyl-pyrrol*** $C_{14}H_{15}ON$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$.
B. Beim Umsetzen von Isonitroso-methyläthylketon mit Benzoylaceton und Zinkstaub in Essigsäure (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** II, 523). Bei Einw. von Benzoylchlorid auf 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumjodid in Äther (C., B., *R. A. L.* [5] **21** II, 522). — Rötliche Nadeln (aus Äther). F: 172—173°.

8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

1. Lactam der 8-Amino-naphthoesäure-(1), Naphtholactam, Naphthostyril $C_{11}H_7ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 328*). *B.* Aus Naphthalimid durch Einw. von Natriumhypochlorit in Gegenwart von mindestens 2 Mol Natronlauge (ULLMANN, CASSIRER, *B.* **43**, 440; PISOVSCHI, *Bl.* [4] **9**, 87). — Die verd. Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren grün (P.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (P.).

[Formel: HN—CO am Naphthalingerüst]

N-p-Toluolsulfonyl-naphthostyril $C_{18}H_{13}O_3NS = C_{10}H_6<^{N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{CO}$. *B.* Beim Kochen von 8-p-Toluolsulfamino-naphthoesäure-(1) mit Acetanhydrid (ULLMANN, CASSIRER, *B.* **43**, 441). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Wird beim Erwärmen mit Alkohol und wenig Lauge aufgespalten.

2. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_9ON$.

1. ***2-Benzoyl-pyridin, Phenyl-α-pyridyl-keton*** $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 330*). *B.* Durch Erwärmen von Benzol und Picolinsäurechlorid mit Aluminiumchlorid bei Gegenwart von etwas Thionylchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48**, 2047). — Kp_{14}: 182°. — $2C_{12}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). F: 193° (Zers.).

[Formel: Pyridinring (N) mit ·CO·C₆H₅ in 2-Stellung]

2. ***3-Benzoyl-pyridin, Phenyl-β-pyridyl-keton*** $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 331*). *B.* Durch Erwärmen von Benzol und Nicotinsäurechlorid mit Aluminiumchlorid bei Gegenwart von etwas Thionylchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48**, 2048). — F: 39°; Kp_{12}: 180°. — $2C_{12}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). F: 245° (Zers.).

[Formel: Pyridinring (N) mit ·CO·C₆H₅ in 3-Stellung]

3. ***2-Oxo-6.7-benzo-indolin, 6.7-Benzo-oxindol*** („α-Naphthoxindol") $C_{12}H_9ON$, Formel I, bezw. desmotrope Formen (*S. 331*). *B.* Durch Reduktion von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-essigsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak und Fällen der Lösung mit Salzsäure (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **51**, 1245). — Krystalle (aus Eisessig). Sintert bei 230°; F: 247°.

[Formel I: Naphthalingerüst mit CH₂, CO und NH; Formel II: Naphthalingerüst mit CO, CH₂ und NH]

4. ***3-Oxo-4.5-benzo-indolin (4.5-Benzo-indoxyl)*** $C_{12}H_9ON$, Formel II, ist desmotrop mit 3-Oxy-4.5-benzo-indol, S. 227.

3. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{11}ON$.

1. ***3-p-Toluyl-pyridin, p-Tolyl-β-pyridyl-keton*** $C_{13}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 332*). *B.* Durch Erhitzen von Nicotinsäurechlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (HALLA, *M.* **32**, 749).

[Formel: Pyridinring (N) mit ·CO·C₆H₄·CH₃ in 3-Stellung]

2. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-[α-pyrryl]-α-propylen, 2-Cinnamoyl-pyrrol, Styryl-α-pyrryl-keton*** $C_{13}H_{11}ON$ = HC——CH / $HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (*S. 332*). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz 2-[β-Phenyl-propionyl]-pyrrol (BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* **42** II, 429).

3. ***γ-Oxo-γ-phenyl-α-[α-pyrryl]-α-propylen, 2-[β-Benzoyl-vinyl]-pyrrol, Phenyl-[β-(α-pyrryl)-vinyl]-keton*** $C_{13}H_{11}ON = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von Pyrrol-aldehyd-(2) und Acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LUBRZYNSKA, *Soc.* **109**, 1120; *Ж.* **49**, 244). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°.

4. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{13}ON$.

1. ***3-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-pyridin, [2.4-Dimethyl-phenyl]-β-pyridyl-keton*** $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Nicotinsäurechlorid und m-Xylol mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (HALLA, *M.* **32**, 751). Durch Erhitzen von 3-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-pyridin-carbonsäure-(2) auf 150° (H.). — Schwach gefärbtes Öl. Kp: ca. 240°. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 134°.

[Formel: Pyridinring mit $\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$, N]

2. ***ε-Oxo-α-[2-methyl-indolyl-(3)]-α.γ-pentadien*** $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Indolring mit $C\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$, $C\cdot CH_3$, NH]

ε-Phenylhydrazono-α-[2-methyl-indolyl-(3)]-α.γ-pentadien $C_{20}H_{19}N_3 = C_6H_4<\begin{matrix} C(CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5) \\ NH \end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen des Hydrobromids des α-[2-Methyl-indolyl-(3)]-γ-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-α.γ-pentadiens (Syst. No. 3492) mit Phenylhydrazin in Alkohol (KÖNIG, SCHRECKENBACH, *J. pr.* [2] **87**, 253). — Amorphes, hellgelbes Pulver mit 1 Mol Alkohol (aus Äther + Ligroin). Zersetzt sich bei 170—180°.

5. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{15}ON$.

1. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-α-propylen, 2.4-Dimethyl-3-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-keton*** $C_{15}H_{15}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Benzaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (VECCHI, *G.* **44** I, 472). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°. Löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

2. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]-α-propylen, 2.4-Dimethyl-5-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]-keton*** $C_{15}H_{15}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}CH \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 334). B.* Zur Bildung vgl. VECCHI, *G.* **44** I, 471. — F: 189—190°. Sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig.

6. γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.5-dimethyl-4-äthyl-pyrryl-(3)]-α-propylen, 2.5-Dimethyl-3-äthyl-4-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[2.5-dimethyl-4-äthyl-pyrryl-(3)]-keton $C_{17}H_{19}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

B. Durch Kochen von 2.5-Dimethyl-3-äthyl-4-acetyl-pyrrol mit Benzaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (VECCHI, *G.* **44** I, 476). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 149° bis 150°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Essigsäure, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_7ON$.

1. *3-Oxo-4.5-benzo-indolenin* $C_{12}H_7ON$, s. nebenstehende Formel.

2-Chlor-3-oxo-4.5-benzo-indolenin, 4.5-Benzo-isatinchlorid („β-Naphthisatinchlorid") $C_{12}H_6ONCl = C_{10}H_6<{CO \atop N}>CCl$. *B.* Aus 4.5-Benzo-isatin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Xylol (FRIEDLAENDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 11). — Braune Nadeln. Zersetzt sich rasch an der Luft.

2. *Verbindung* $C_{12}H_7ON$, Formel I.

4-Oxy-anil $C_{18}H_{12}ON_2$, Formel II. Vgl. Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$, S. 163.

2. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_9ON$.

1. *9-Oxo-9.10-dihydro-acridin, Acridon* $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel[1]) *(S. 335)*. Liefert beim Erwärmen mit Antimonpentachlorid in Gegenwart von etwas Jod Oktachloracridon (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 188; *B.* **47**, 2630). — Hydrochlorid. *B.* Durch Kochen von Acridon mit 15%iger Salzsäure (KLIEGL, FEHRLE, *B.* **47**, 1639). Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

N-Methyl-acridon $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4<{CO \atop N(CH_3)}>C_6H_4$ *(S. 335)*. *B.* Durch Erwärmen der Kaliumverbindung des Acridons mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 189). Durch elektrolytische Oxydation des methylschwefelsauren Salzes des N-Methyl-acridiniumhydroxyds in verd. Natronlauge bei Gegenwart von Kaliumferricyanid (NEUNDLINGER, CHUR, *J. pr.* [2] **89**, 479). — Liefert bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid hauptsächlich Oktachloracridon und wenig Pentachlorbenzoesäure (E., ST.).

N-Oxy-acridon $C_{13}H_9O_2N = C_6H_4<{CO \atop N(OH)}>C_6H_4$. Diese Verbindung ist nach LEHMSTEDT (*B.* **68** [1935], 1455) als 9-Oxy-acridin-N-oxyd zu formulieren. Zur Konstitution vgl. ferner TANASESCU, RAMONTIANU, *Bl.* [5] **1** [1934], 548. — *B.* In geringer Menge aus 2-Nitro-benzaldehyd und Benzol bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (KLIEGL, FEHRLE, *B.* **47**, 1634; vgl. a. KL., *B.* **41**, 1849). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 255° bis 256° (Zers.) (KL., F.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (KL., F.). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, unlöslich in konz. Salzsäure (KL., F.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur eine Verbindung $C_{13}H_9ON$ (s. u.), Acridin und 9.10-Dihydro-acridin (KL., F.). Bei der Einw. von Dimethylsulfat in verd. Natronlauge entsteht N-Methoxy-acridon (S. **313**) (KL., F.). — Natriumsalz. Orangerote Krystalle (aus Wasser) (KL., F.).

Verbindung $C_{13}H_9ON$. Zur Konstitution vgl. TANASESCU, RAMONTIANU, *Bl.* [5] **1** [1934], 548; LEHMSTEDT, *B.* **68** [1935], 1458. — *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von o-Nitro-benzylchlorid in siedendem Benzol, neben anderen Produkten (FREUND, *M.* **17**, 396; DRECHSLER, *M.* **35**, 534). Bei der Reduktion von N-Oxy-acridon (s. o.) mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (KLIEGL, FEHRLE, *B.* **47**, 1635). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol), Prismen (aus Alkohol). F: 169° (FR.; KL., FE.), 169° (Zers.) (D., *M.* **35**, 535). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol und Äther (D., *M.* **35**, 535), schwer in Äther (KL., FE.). Die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln fluorescieren grünblau (D., *M.* **35**, 535), die Lösungen in verd. Alkohol, Salzsäure und konz. Schwefelsäure fluorescieren grün (KL., FE.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Acridin (D., *M.* **35**, 542). Wird durch Natriumamalgam in Alkohol zu Acridin (D., *M.* **35**, 542), in siedender alkoholischer Lösung zu 9.10-Dihydro-acridin (KL., FE.) reduziert. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 120—130° erhält man 9-Chlor-acridin (KL., FE.). Ist ziemlich beständig gegen siedende verdünnte Kalilauge (D., *M.* **35**, 536). Liefert in siedender alkoholischer Lösung beim Einleiten von

[1]) Zur Frage der Existenz eines desmotropen Acridols vgl. LEHMSTEDT, *B.* **68** [1935], 1459.

Stickoxyden eine Verbindung $C_{13}H_9O_2N$ (s. u.) (D., *M.* **35**, 556). Bei der Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer (Fr., *M.* **17**, 397) oder essigsaurer Lösung (D., *M.* **35**, 537) in der Wärme erhält man eine Verbindung $C_{13}H_{12}O_4N_2$(?) (s. u.); daneben entsteht Acridon (D., *M.* **35**, 543). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht Acridon (Kl., Fr.). — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. F: 169° (Zers.) (D., *M.* **35**, 536). Ziemlich schwer löslich in Wasser (Kl., Fr.). Wird durch heißen Alkohol zerlegt (D., *M.* **35**, 536). — $C_{13}H_9ON + HgCl_2$. Goldgelbe Blättchen. F: 225—232° (D., *M.* **35**, 536).

Verbindung $C_{13}H_9O_2N$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in die siedende alkoholische Lösung der Verbindung $C_{13}H_9ON$ (S. 312) (Drechsler, *M.* **35**, 556). — Gelbe Nadeln. F: 223° bis 233°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Löslich in verd. Kalilauge.

Verbindung $C_{13}H_{12}O_4N_2$ (?). *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die Verbindung $C_{13}H_9ON$ (S. 312) in salzsaurer (Freund, *M.* **17**, 397) oder essigsaurer Lösung (Drechsler, *M.* **35**, 537). — Gelbe Nadeln. F: 365° (D.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol (D.). Sehr leicht löslich in alkoh. Alkali (D.). Die Lösung in kalter verdünnter Kalilauge ist dunkelrot (F.; D.). — Liefert bei der Einw. von Reduktionsmitteln sowie bei der Zinkstaub-Destillation 9.10-Dihydroacridin bezw. Acridin (F.; D.).

N-Methoxy-acridon $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4{<}\overset{CO}{\underset{N(O\cdot CH_3)}{}}{>}C_6H_4$ [1]. *B.* Durch Behandeln von N-Oxy-acridon (S. 312) mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (Kliegl, Fehrle, *B.* **47**, 1635). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 153°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther. Die Lösung in verd. Alkohol zeigt starke, blauviolette Fluorescenz.

Oktachloracridon $C_{13}HONCl_8 = C_6Cl_4{<}\overset{CO}{\underset{NH}{}}{>}C_6Cl_4$. *B.* Aus Acridon durch Erwärmen mit Antimonpentachlorid in Gegenwart von etwas Jod (Eckert, Steiner, *B.* **47**, 2630; *M.* **36**, 188). — Gelbgrüne Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 340°. Sublimiert im Vakuum bei 200°. Sehr schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln, leicht in Chlorbenzol und Nitrobenzol; die Lösung in Chlorbenzol ist rotviolett und fluoresciert braunrot, die Lösung in heißer Schwefelsäure ist grün und fluoresciert gelbgrün. — Liefert beim Erhitzen mit viel Antimonpentachlorid und etwas Jod geringe Mengen Pentachlorbenzoesäure und Hexachlorbenzol.

4-Nitro-acridon $C_{13}H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 338)*. *B.* Durch Oxydation von 4-Nitroacridin mit Chromsäure in siedendem Eisessig (F. Mayer, Stein, *B.* **50**, 1312). — F: 258—259°.

2. ***2-Oxo-2.9-dihydro-acridin*** $C_{13}H_9ON$, Formel I.

I. II. III.

2-Imino-2.9-dihydro-acridin $C_{13}H_{10}N_2$, Formel II. Bezeichnung als Carbazim: Kehrmann, Goldstein, Tschudi, *Helv.* **2**, 386; Bezifferung von Carbazim abgeleiteter Namen s. in Formel III.

3. ***2-Oxo-7.8-benzo-1.2-dihydro-chinolin, 7.8-Benzo-chinolon-(2), 7.8-Benzo-carbostyril*** („1-Naphthochinolon") $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-7.8-benzo-chinolon-(2), 1-Methyl-7.8-benzo-carbostyril $C_{14}H_{11}ON = C_{10}H_6{<}\overset{CH=\!=CH}{\underset{N(CH_3)\cdot CO}{}}$ *(S. 339)*. *B.* Durch elektrolytische Oxydation des methylschwefelsauren Salzes des 7.8-Benzo-chinolin-hydroxymethylats in verd. Natronlauge bei Gegenwart von Kaliumferricyanid (Neundlinger, Chur, *J. pr.* [2] **89**, 478). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol), gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 178°.

4. ***9-Oxo-9.10-dihydro-phenanthridin, Phenanthridon*** $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 9-Oxy-phenanthridin, S. 228.

---

[1]) Ist nach Tanasescu, Ramontianu, *Bl.* [5] **1** [1934], 548, 554; Lehmstedt, *B.* **68** [1935], 1455 als 9-Methoxy-acridin-N-oxyd zu formulieren.

3. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}ON$.

1. *3-Oxo-2-phenyl-indolin (2-Phenyl-indoxyl)* $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4<{CO \atop NH}>CH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 3-Oxy-2-phenyl-indol, S. 228.

2. *3-Oxo-1-phenyl-isoindolin, 3-Phenyl-phthalimidin* $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4<{CO \atop CH(C_6H_5)}>NH$. *B.* Aus dem Anhydrid des Oxims der 2-Benzoyl-benzoesäure $C_6H_4<{C(C_6H_5):N \atop CO \text{———} O}$ (Syst. No. 4283) durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (ROSE, *Am. Soc.* **33**, 390). — Krystalle (aus 75%iger Essigsäure). F: 218—220°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Carbazol und andere Produkte. Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° [3-Phenyl-phthalimidin]-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 3381).

2-Acetyl-3-phenyl-phthalimidin $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4<{CO \atop CH(C_6H_5)}>N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Phenyl-phthalimidin beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (ROSE, *Am. Soc.* **33**, 390). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 153—155°.

3. *9-Oxo-2-methyl-9.10-dihydro-acridin, 2-Methyl-acridon* $C_{14}H_{11}ON$, Formel I.

I. [Strukturformel: Acridon mit O in 9, NH in 10, CH_3 in 2] II. [Strukturformel: wie I, zusätzlich NO_2 in 4]

4-Nitro-2-methyl-acridon $C_{14}H_{10}O_3N_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-benzaldehyd mit 3-Nitro-4-amino-toluol und etwas Quecksilbersulfat in Nitrobenzol (F. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1317). — Rotglänzende Krystalle (aus Benzol). F: 250°.

4. 3-Oxo-2-benzyl-indolin (2-Benzyl-indoxyl) $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4<{CO \atop NH}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 3-Oxy-2-benzyl-indol, S. 229.

5. Derivate des α'-Oxo-β-methyl-α.β-diphenyl-trimethylenimins oder des β-Oxo-α-methyl-α.α'-diphenyl-trimethylenimins $C_{16}H_{15}ON = HN<{CH(C_6H_5) \atop CO}>C(CH_3)\cdot C_6H_5$ oder $HN<{CH(C_6H_5) \atop C(CH_3)(C_6H_5)}>CO$.

α'-Oxo-β-methyl-N.α.β-triphenyl-trimethylenimin oder β-Oxo-α-methyl-N.α.α'-triphenyl-trimethylenimin $C_{22}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N<{CH(C_6H_5) \atop CO}>C(CH_3)\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot N<{CH(C_6H_5) \atop C(CH_3)(C_6H_5)}>CO$. *B.* Aus Benzalanilin und Methyl-phenyl-keten in Petroläther + Äther, neben der nachfolgenden Verbindung (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 301). — F: 125—126°.

β-Oxo-α-methyl-N.α.α'-triphenyl-trimethylenimin oder α'-Oxo-β-methyl-N.α.β-triphenyl-trimethylenimin $C_{22}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N<{CH(C_6H_5) \atop C(CH_3)(C_6H_5)}>CO$ oder $C_6H_5\cdot N<{CH(C_6H_5) \atop CO}>C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — F: 146° bis 147° (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 301).

6. 4-Oxo-2.6-diphenyl-piperidin, 2.6-Diphenyl-piperidon-(4) $C_{17}H_{17}ON = {H_2C\cdot CO\cdot CH_2 \atop C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5}$.

1-Methyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4) $C_{18}H_{19}ON = {H_2C\text{——}CO\text{——}CH_2 \atop C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 2 Mol Benzal-methylamin und 1 Mol Aceton in Alkohol (PETRENKO-KRITSCHENKO, PUTJATA, GANDELMANN, Ж. **48**, 1856; *C.* **1923** I, 1590). Aus Dibenzalaceton und Methylamin in Alkohol (J. D. RIEDEL, D. R. P. 269429; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 1025). — Nadeln

(aus Alkohol oder Ligroin). F: 152—153° (RIE.), 151° (P.-K., P., G.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 1-Methyl-4-oxy-2.6-diphenyl-piperidin (RIE.). Wird durch Chlorwasserstoff in Benzol nicht aufgespalten, sondern in das Hydrochlorid verwandelt (P.-K., P., G.). — $C_{18}H_{19}ON + HCl$ (P.-K., P., G.).

1.2.6-Triphenyl-piperidon-(4) $C_{23}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot HC<[H_2C—CO—CH_2]>\cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5$ *(S. 345).* Ist gegen Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung, gegen Phenylisocyanat und gegen Piperidin in siedender alkoholischer Lösung beständig (CH. MAYER, *Bl.* [4] **19**, 454). Zur Spaltung durch Säuren vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO, PUTJATA, GANDELMANN, Ж. **48**, 1854; *C.* **1923** I, 1590.

1-m-Tolyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4) $C_{24}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot HC<[H_2C—CO—CH_2]>\cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzal-m-toluidin bei monatelanger Einw. von Aceton oder Benzalaceton in alkoh. Lösung (CH. MAYER, *Bl.* [4] **19**, 453). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aceton in der Kälte, unlöslich in Ligroin. — Wird durch heißen Eisessig, kalte Schwefelsäure sowie durch Benzoylchlorid unter Bildung von Dibenzalaceton gespalten.

10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_9ON$.

1. ***3-Oxo-2-phenyl-indolenin***, „2-Phenyl-indolon" $C_{14}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Imino-2-phenyl-indolenin durch Behandeln mit rauchender Salzsäure oder konz. Schwefelsäure in der Kälte oder durch Erwärmen mit verd. Säuren (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2158). Bei der Oxydation von 3-Amino-2-phenyl-indol mit Eisenchlorid in heißer verdünnter Salzsäure (K., B., *B.* **45**, 2151). — Scharlachrote Krystalle (aus Äther). F: 102°. Verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Wasser und verd. Säuren mit gelber Farbe unter Übergang in das Hydrat (s. u.). — Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure zu 2-Phenyl-indoxyl (S. 228) reduziert. Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 3-Oxy-2-oxo-3-phenyl-indolin. Addiert Methanol in Gegenwart von wenig Kaliumhydroxyd unter Bildung von 2-Methoxy-3-oxo-2-phenyl-indolin (?); gibt analog zusammengesetzte Verbindungen mit Ammoniak, Kaliumdisulfit und Anilin. Liefert mit 2-Phenyl-indoxyl in Lösung [2-Phenyl-indolyl-(3)]-[3-oxo-2-phenyl-indolinyl-(2)]-äther (?) (Syst. No. 3239). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot.

Hydrat $3C_{14}H_9ON + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 168° (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2159). Sehr schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_9ON + HCl$. Rotbraune Nadeln. Die Lösung in Chloroform ist tiefrot. Wird durch indifferente Lösungsmittel schon in der Kälte gespalten. — Verbindung mit Essigsäure $3C_{14}H_9ON + C_2H_4O_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). F: ca. 168°. Schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton. — Verbindung mit Propionsäure $3C_{14}H_9ON + C_3H_6O_2$. Hellgelbes Krystallpulver. F: 204°; färbt sich von ca. 180° an rot.

3-Imino-2-phenyl-indolenin $C_{14}H_{10}N_2 = C_6H_4<[C(:NH)][N]>C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Amino-2-phenyl-indol durch Oxydation mit Bleidioxyd in Benzol in der Wärme (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2157). — Orangegelbe Blättchen. F: 114,5°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Benzol und Äther. Sehr schwer löslich in verd. Mineralsäuren. — Macht aus verd. Jodwasserstoffsäure Jod frei und wird hierbei zu einem unlöslichen, tiefblauen Farbstoffsalz reduziert. Gibt beim Erwärmen mit verd. Säuren sowie bei der Einw. von rauchender Salzsäure oder konz. Schwefelsäure in der Kälte 3-Oxo-2-phenyl-indolin.

3-Oximino-2-phenyl-indolenin (3-Nitroso-2-phenyl-indol) $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<[C(:N \cdot OH)][N]>C \cdot C_6H_5$ *(S. 345).* Gibt beim Erhitzen auf 270—280° 2-Benzamino-benzonitril (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** II, 152, 229). Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad 3-Amino-2-phenyl-indol (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2157). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man 4-Oxo-2-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin (A.). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 195—205° entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{14}H_{10}ON_2$ (S. 316) (A.).

Verbindung $C_{14}H_{10}ON_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oximino-2-phenyl-indolenin mit Zinkchlorid auf 195—205° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** II, 154, 232). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: ca. 229°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in heißem, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in siedendem Wasser. Die alkoh. Lösung fluoresciert blauviolett bis grünlich. Löslich in Alkalien und verd. Säuren. — Ist gegen Permanganat beständig. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure sowie mit 15%iger Natronlauge 4-Oxo-2-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin und bei 221—222° schmelzende hellgelbe Nadeln.

Äthyläther $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{C(:N\cdot O\cdot C_2H_5)}_{N}{>}C\cdot C_6H_5$ *(S. 346).* Orangerote Prismen (aus Petroläther). F: 42°; petrolätherhaltige rote Prismen (aus Petroläther). F: 61° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** II, 227).

3 - Oxo - 2 - phenyl - indolenin - 1 - oxyd, 2 - Phenyl - isatogen $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4{<}{}^{CO}_{N(:O)}{>}C\cdot C_6H_5$ *(S. 347).* *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf ein Gemisch der beiden Formen des 2-Nitro-stilbendichlorids (Ergw. Bd. V, S. 283) in Pyridin (PFEIFFER, *A.* **411**, 104). Aus 2-Nitro-tolan in Pyridin-Lösung bei der Einw. von Sonnenlicht (PF.). — Leicht löslich in Pyridin, löslich in Äther und Benzol, schwerer löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol 2-Phenyl-isatogen-oxim-(1) und 2-Phenyl-isatogen-oxim-(3).

2-Phenyl-isatogen-oxim-(1) $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{N(:N\cdot OH)}{>}C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. PFEIFFER, *A.* **411**, 83. — *B.* Neben 2-Phenyl-isatogen-oxim-(3) (s. u.) beim Kochen von 2-Phenyl-isatogen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (PFEIFFER, *A.* **411**, 105). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol. Löst sich in Ammoniak mit grünlichgelber Farbe.

3 - Oximino - 2 - phenyl - indolenin - 1 - oxyd, 2 - Phenyl - isatogen - oxim - (3) $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4{<}{}^{C(:N\cdot OH)}_{N(:O)}{>}C\cdot C_6H_5$ *(S. 347).* *B.* Neben 2-Phenyl-isatogen-oxim-(1) (s. o.) beim Kochen von 2-Phenyl-isatogen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (PFEIFFER, *A.* **411**, 105). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 236° (Zers.). Die Lösung in verd. Ammoniak ist orangegelb.

4 - Nitro - 3 - oxo - 2 - phenyl - indolenin - 1 - oxyd, 4-Nitro-2-phenyl-isatogen $C_{14}H_8O_4N_2$, Formel I. *B.* Aus 2.6-Dinitro-stilbendichlorid in Pyridin-Lösung bei längerer Einw. von Sonnenlicht (PFEIFFER, *A.* **411**, 114). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 194°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, leicht in Pyridin.

I. [Formel: O_2N, CO, N, C·C_6H_5, O] II. [Formel: $O_2N\cdot$, CO, N, C·C_6H_5, O]

6 - Nitro - 3 - oxo - 2 - phenyl - indolenin - 1 - oxyd, 6 - Nitro - 2 - phenyl - isatogen $C_{14}H_8O_4N_2$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf Lösungen von α(oder α')-Chlor-2.4-dinitro-stilben (PFEIFFER, *B.* **45**, 1823; *A.* **411**, 107), 2.4-Dinitro-stilbendichlorid (PF., *A.* **411**, 107 Anm.) oder 2.4-Dinitro-tolan (PF., KRAMER, *B.* **46**, 3662; PF., *A.* **411**, 107) in Pyridin. Beim Erhitzen einer Lösung von 2.4-Dinitro-tolan in Pyridin (PF., *A.* **411**, 107). — Granatrote Blättchen (aus Pyridin), Nadeln (aus Eisessig). F: 206°; ziemlich leicht löslich in Pyridin und Benzol mit tieforangeroter Farbe, schwer in Eisessig mit gelber Farbe, sehr schwer in Alkohol (PF., *B.* **45**, 1824). — Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure unter Druck auf dem Wasserbad entsteht eine Verbindung $C_{14}H_8O_4N_2$ (s. u.) (RUGGLI, *B.* **52**, 5). Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge tritt starker Geruch nach Benzaldehyd auf (PF., *B.* **45**, 1824). Die heiße alkoholische Lösung wird durch etwas konz. Kalilauge vorübergehend tiefgrün gefärbt (RUGGLI, *B.* **52**, 6). Bei der Einw. von Schwefeldioxyd in heißem Eisessig entsteht neben anderen Produkten 6-Nitro-2-phenyl-indoxyl (S. 229) (PF., *B.* **45**, 1824).

Verbindung $C_{14}H_8O_4N_2$ (vielleicht 6-Nitro-1.2-oxido-3-oxo-2-phenyl-indolin, s. nebenstehende Formel). *B.* Bei 40-stündigem Erhitzen von 6-Nitro-2-phenyl-isatogen mit alkoh. Salzsäure unter Druck auf dem Wasserbad (RUGGLI, *B.* **52**, 5). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 151—152°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther. Reagiert neutral. — Bleibt beim Bestrahlen mit Sonnenlicht oder Quecksilberlicht in Pyridin-Lösung unverändert. Die heiße alkoholische Lösung wird durch etwas konz. Kalilauge vorübergehend tiefrot gefärbt.

[Formel: $O_2N\cdot$, CO, N, C·C_6H_5 (?), O]

Liefert bei längerem Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol das Oxim (s. u.) und eine bei ca. 290° schmelzende amorphe braune Verbindung.

Oxim der Verbindung $C_{14}H_8O_4N_2$, $C_{14}H_9O_4N_3 = NC_8H_3O(NO_2)(C_6H_5){:}N\cdot OH$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Kochen der Verbindung $C_{14}H_8O_4N_2$ (S. 316) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (RUGGLI, *B.* 52, 6). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig), welche Krystall-Eisessig enthalten, der durch Erwärmen vertrieben wird. F: 180—181° (Zers.).

6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(1) $C_{14}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(:N\cdot OH)}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-2-phenyl-isatogen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol, neben 6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(3) (PFEIFFER, *A.* 411, 108). — Gelbe Nadeln mit $2C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Verwittert an der Luft. Schmilzt essigsäurefrei bei 183°. Schwer löslich in Ammoniak und Soda-Lösung.

6-Nitro-2-phenyl-isatogen-[oxim-(1)-acetat] $C_{16}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}{>}C\cdot C_6H_5$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{}{<N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(1) mit Acetanhydrid (PFEIFFER, *A.* 411, 109). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in heißem Alkohol.

6-Nitro-3-oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(3) $C_{14}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{N(:O)}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-2-phenyl-isatogen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol, neben 6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(1) (PFEIFFER, *A.* 411, 109). — Tieforangerote Blättchen (aus Eisessig bei langsamem Verdunsten), orangegelbe Blättchen (aus Eisessig bei raschem Abkühlen). F: 250° (Zers.). Die Lösungen in Ammoniak und Soda-Lösung sind orange.

6-Nitro-2-phenyl-isatogen-[oxim-(3)-acetat] $C_{16}H_{11}O_5N_3 =$ $O_2N\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C{=}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}{N(:O)}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(3) mit Acetanhydrid (PFEIFFER, *A.* 411, 110). — Orangerote Blättchen (aus Eisessig). F: 226°.

3-Oxo-2-[2-nitro-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 2-[2-Nitro-phenyl]-isatogen $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(:O)}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf α-Chlor-2.2′-dinitro-stilben in Pyridin (PFEIFFER, *A.* 411, 115). — Orangegelbe Tafeln (aus Pyridin). F: 202—203°.

6-Nitro-3-oxo-2-[3-nitro-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[3-nitro-phenyl]-isatogen $C_{14}H_7O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf 2.4.3′-Trinitro-stilbendichlorid in Pyridin (PFEIFFER, *A.* 411, 130). — Orangefarbene Nadeln. F: 234°.

[Formel: $O_2N\cdot$ Benzolring mit CO und $N(:O){=}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$]

2. ***9-Formyl-acridin, Acridin-aldehyd-(9)*** $C_{14}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 348*). *B.* Aus dem 4-Dimethylamino-anil (s. u.) oder dem 4-Diäthylamino-anil durch Einw. von verd. Säuren (PORAI-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLER, Ж. 43, 524; *C.* 1911 II, 289; KAUFMANN, VALLETTE, *B.* 45, 1740). — F: 145—146° (P.-K., AU., AM.), 148° (K., V.). — Hydrochlorid. Grünlichbraune Krystalle (aus Wasser) (P.-K., AU., AM.). — $2C_{14}H_9ON + H_2SO_4$. Gelbgrüne Nadeln (aus Wasser) (P.-K., AU., AM.).

[Formel: Acridin mit CHO in 9-Stellung]

Anil $C_{20}H_{14}N_2 = NC_{13}H_8\cdot CH{:}N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acridin-aldehyd-(9) und Anilin (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* 45, 1740). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 163°. Schwer löslich in Wasser, Ligroin und Äther, löslich in Alkohol und Benzol.

4-Dimethylamino-anil $C_{22}H_{19}N_3 = NC_{13}H_8\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 9-Methyl-acridin und p-Nitroso-dimethylanilin beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von etwas Soda (PORAI-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLER, Ж. 43, 521; *C.* 1911 II, 289) oder beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 100—120°, neben anderen Produkten (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* 45, 1739; K., D. R. P. 243078; *C.* 1912 I, 619; *Frdl.* 10, 285). Aus Acridin-aldehyd-(9) und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (K., V., *B.* 45, 1740). — Orangerotes Pulver. F: ca. 244° (K., V.), 231—232° (P.-K., AU., AM.). Unlöslich in Alkohol (K., V.). — Wird durch verd. Säuren gespalten (P.-K., AU., AM.; K., V.).

4-Diäthylamino-anil $C_{24}H_{23}N_3 = NC_{13}H_8 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 9-Methyl-acridin und p-Nitroso-diäthylanilin bei Gegenwart von Soda in siedendem Alkohol, neben anderen Produkten (Porai-Koschitz, Auschkap, Amsler, Ж. 43, 522; *C.* 1911 II, 289). — Dunkelrote Tafeln (aus Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Oxim $C_{14}H_{10}ON_2 = NC_{13}H_8 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Acridin-aldehyd-(9) beim Kochen mit Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (Kaufmann, Vallette, *B.* 45, 1741). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 247° (Zers.). — Hydrochlorid. Gelbrote Nadeln. Zersetzt sich bei 252°.

2. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}ON$.

1. ***4-Oxo-2-phenyl-1.4-dihydro-chinolin, 2-Phenyl-chinolon-(4)*** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-2-phenyl-chinolin, S. 230.

2. ***Verbindung*** $C_{15}H_{11}ON$, Formel I.

Verbindung $C_{18}H_{20}ON_2$, Formel II. — Chlorid $C_{18}H_{19}N_2 \cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-α-chinolon mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf 80—100° (Bayer & Co., D. R. P. 269894; *C.* 1914 I, 721; *Frdl.* 11, 269). Orangerote Nadeln mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol + Äther). F: 214°. Färbt Wolle und tannierte Baumwolle orangerot.

3. ***4-Oxo-3-phenyl-1.4-dihydro-chinolin, 3-Phenyl-chinolon-(4)*** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-3-phenyl-chinolin, S. 231.

4. ***2-Oxo-4-phenyl-1.2-dihydro-chinolin, 4-Phenyl-chinolon-(2) (4-Phenyl-carbostyril)*** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-4-phenyl-chinolin, S. 231.

5. ***1-Benzoyl-pyrrocolin, 1-Benzoyl-indolizin*** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pyrrocolin (S. 120) und Benzoylchlorid (Scholtz, Fraude, *B.* 46, 1079). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 96°.

6. ***3-Oxo-2-benzal-indolin, 2-Benzal-indoxyl, Benzaldehydindogenid*** $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4<{CO \atop NH}>C:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 349).* Bildet mit Zinntetrachlorid in Benzol ein dunkelrotbraunes Additionsprodukt (A. Meyer, *A. ch.* [9] 1, 279).

2-[2-Nitro-benzal]-indoxyl, 2-Nitro-benzaldehyd-indogenid $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<{CO \atop NH}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Indoxylsäure und 2-Nitro-benzaldehyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (Noelting, Steuer, *B.* 43, 3514). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig, mit Zinn und Salzsäure sowie mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung Chindolin (Syst. No. 3489).

7. ***3-Benzoyl-indol, Phenyl-[indolyl-(3)]-keton*** $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4<{C(CO \cdot C_6H_5) \atop NH}>CH$. *B.* Aus Indolmagnesiumjodid (S. 123) und Benzoylchlorid in Äther (Oddo, Sessa, *G.* 41 I, 243). — Rötliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 170°.

Phenylhydrazon $C_{21}H_{17}N_3 = C_6H_4<{C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5 \atop NH}>CH$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: 192—194° (Oddo, Sessa, *G.* 41 I, 244).

8. ***2-Oxo-3-benzal-indolin, 3-Benzal-oxindol, Benzaldehydisoindogenid*** $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4<{C(:CH \cdot C_6H_5) \atop NH}>CO$ *(S. 349).* F: 176° (Marschalk, *B.* 45, 585). — Beim Erwärmen mit Alkali tritt starker Geruch nach Benzaldehyd auf.

1-Phenyl-2-oxo-3-benzal-indolin, 1-Phenyl-3-benzal-oxindol $C_{21}H_{15}ON = C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH\cdot C_6H_5)}{N(C_6H_5)}}{>}CO$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-oxindol mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Piperidin (STOLLÉ, *B.* 47, 2120). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

9. ***3-Oxo-2-p-tolyl-indolenin*** $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

6-Nitro-3-oxo-2-p-tolyl-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-p-tolyl-isatogen $C_{15}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf 2'.4'-Dinitro-4-methyl-stilbendichlorid in Pyridin (PFEIFFER, *A.* 411, 132). — Violettrote Blättchen (aus Eisessig). F: 212°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther.

[Formel: $O_2N\cdot C_6H_3$ mit CO, $C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, $N{=}$, O]

3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}ON$.

1. ***5-Oxo-2.3-diphenyl-Δ²-pyrrolin, 2.3-Diphenyl-Δ²-pyrrolon-(5)*** $C_{16}H_{13}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{———}C\cdot C_6H_5}{OC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5}$.

1.2.3-Triphenyl-Δ²-pyrrolon-(5) $C_{22}H_{17}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{———}C\cdot C_6H_5}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5}$ *(S. 350).* F: 189° (ALMSTRÖM, *A.* 400, 145). — Liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 5-Chlor-1.2.3-triphenyl-pyrrol.

2. ***5-Oxo-2.4-diphenyl-Δ²-pyrrolin, 2.4-Diphenyl-Δ²-pyrrolon-(5)*** $C_{16}H_{13}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot HC\text{———}CH}{OC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5}$.

1.2.4-Triphenyl-Δ²-pyrrolon-(5) $C_{22}H_{17}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot HC\text{———}CH}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen von α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure mit Anilin (ALMSTRÖM, *A.* 400, 140). — Säulen (aus Eisessig). F: 197—198°. Die Schmelze ist tiefgrün. Sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, etwas leichter in siedendem Eisessig, ziemlich leicht in Aceton und siedendem Benzol. Die Lösung in Acetanhydrid wird bei längerem Kochen stark grün und entfärbt sich beim Erkalten wieder. Unlöslich in wäßriger, leicht löslich in alkoholischer Natronlauge mit tiefgelber Farbe. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung. Absorbiert in Eisessig kein Brom. Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 110—120° sowie beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol. Gibt mit Acetylchlorid in Aceton + Natronlauge 5-Acetoxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol. Liefert beim Behandeln mit warmem Acetanhydrid, Zusatz von konz. Schwefelsäure zur abgekühlten Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Alkohol eine Verbindung $(C_{22}H_{17}ON)_x$ [Tafeln (aus Eisessig). F: 254—257°].

3. ***4-Oxo-2.5-diphenyl-Δ²-pyrrolin, 2.5-Diphenyl-Δ²-pyrrolon-(4)*** $C_{16}H_{13}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\text{———}CH}{C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5}$ ist desmotrop mit 3-Oxy-2.5-diphenyl-pyrrol, S. 232.

4. ***2-Oxo-3-m-tolyl-1.2-dihydro-chinolin, 3-m-Tolyl-chinolon-(2) (3-m-Tolyl-carbostyril)*** $C_{16}H_{13}ON$, Formel I, ist desmotrop mit 2-Oxy-3-m-tolyl-chinolin, S. 232.

[Formel I: $C_6H_4\cdot CH_3$, :O, N, H — Formel II: O, CH_3, C_6H_5, N, H]

5. ***4-Oxo-3-methyl-2-phenyl-1.4-dihydro-chinolin, 3-Methyl-2-phenyl-chinolon-(4)*** $C_{16}H_{13}ON$, Formel II, ist desmotrop mit 4-Oxy-3-methyl-2-phenyl-chinolin, S. 232.

6. ***2-Methyl-3-benzoyl-indol, Phenyl-[2-methyl-indolyl-(3)]-keton*** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Benzoylchlorid (ODDO, *G.* 43 II, 210). — Nadeln (aus Benzol). F: 181°. Schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.

[Formel: $C\cdot CO\cdot C_6H_5$, NH, $C\cdot CH_3$]

7. ***3-Oxo-5-methyl-2-benzal-indolin, 5-Methyl-2-benzal-indoxyl*** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von heißer alkoholisch-wäßriger Natronlauge auf α-Phenyl-α'-[6-acetamino-3-methyl-benzoyl]-äthylenoxyd (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 575) (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1463). — Orangerote Blätter (aus Alkohol). F: 197°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Entfärbt Kaliumpermanganat in Aceton.

4. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{15}ON$.

1. ***5-Oxo-4-phenyl-2-p-tolyl-Δ²-pyrrolin, 4-Phenyl-2-p-tolyl-Δ²-pyrrolon-(5)*** $C_{17}H_{15}ON$ = $C_6H_5\cdot HC$——CH / $OC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Phenyl-2-p-tolyl-3-cyan-Δ²-pyrrolon-(5) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 48). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Aceton). F: 235—237°.

2. ***4-Oxo-5.8-dimethyl-3-phenyl-1.4-dihydro-chinolin, 5.8-Dimethyl-3-phenyl-chinolon-(4)*** $C_{17}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-5.8-dimethyl-3-phenyl-chinolin, S. 232.

11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$.

1. 3.4(CO)-Benzoylen-indol $C_{15}H_9ON$, Formel I.

1-Phenyl-3.4(CO)-benzoylen-indol $C_{21}H_{13}ON$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit dem Kaliumsalz des Phenylglycins, Kupferchlorür und Natriumacetat in Amylalkohol oder Alkohol unter Druck auf 160—170° (Höchster Farbw., D. R. P. 272613; *C.* **1914** I, 1536; *Frdl.* **11**, 577). Aus N-Phenyl-N-[anthrachinonyl-(1)]-glycin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (H. F., D. R. P. 270789; *C.* **1914** I, 1235; *Frdl.* **11**, 574). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 202—204°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform mit grüngelber Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich, die in rauchender Schwefelsäure braunrot, die in Chlorsulfonsäure braungelb.

2. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}ON$.

1. ***3-α(oder β)-Naphthoyl-pyridin, α(oder β)-Naphthyl-β-pyridyl-keton*** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthalin und Nicotinsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und etwas Thionylchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48**, 2048). — Braunes Harz. — $2C_{16}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). F: 213° (Zers.). — Pikrat $C_{16}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 142°.

2. ***2-Benzoyl-chinolin, Phenyl-[chinolyl-(2)]-keton*** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 355*). *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 2-Cyan-chinolin in Benzol + Äther (KAUFMANN, DÄNDLIKER, BURKHARDT, *B.* **46**, 2932). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 111°.

3. ***4-Benzoyl-chinolin, Phenyl-[chinolyl-(4)]-keton*** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. Das im *Hptw. S. 355* mit dieser Konstitution aufgeführte Produkt ist mit der im folgenden beschriebenen Verbindung nicht identisch. — *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 4-Cyan-chinolin (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, *B.* **45**, 3096; KAU., KU., PEY., *B.* **46**, 60; KAU., D. R. P. 276656; *C.* **1914** II, 367; *Frdl.* **11**, 979) oder Cinchoninsäure-äthylester (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1029) in Äther. Aus 4-Benzyl-chinolin beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Chromschwefelsäure (R., PA., *B.* **46**, 1029). — Nadeln (aus Wasser). F: 58—59° (KAU., PEY., KU.; KAU.), 59° (KAU., KU., PEY.), 60° (R., PA.). Kp_{15}: 220—224° (R., PA.); $Kp_{0,5}$: 155° (KAU., PEY., KU.;

KAU.). Schwer löslich in Ligroin und heißem Wasser, leicht in den übrigen Lösungsmitteln (KAU., PEY., KU.; KAU.). — $C_{16}H_{11}ON + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 204° (KAU., PEY., KU.; KAU.) — Pikrat $C_{16}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Braungelbe Blättchen (aus Xylol); hellgelbe Krystalle (aus Alkohol); F: 214° (Zers.) (KAU., PEY., KU.; KAU.; R., PA.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (KAU., PEY., KU.). — Pikrolonat. Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 174° (R., PA.).

Oxim $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_6\cdot C(C_6H_5):N\cdot OH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Benzoyl-chinolin und Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem Methanol (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1030). — Amorph. — $C_{16}H_{12}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Methanol). F: 256° (Zers.).

Phenylhydrazon $C_{22}H_{17}N_3 = NC_9H_6\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzoyl-chinolin und Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, *B.* **45**, 3097; KAU., D. R. P. 276656; *C.* **1914** II, 367; *Frdl.* **11**, 979). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 239—240°. Die Lösungen in Säuren sind orangerot.

Hydroxymethylat $C_{17}H_{15}O_2N = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot CO\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{17}H_{14}ON\cdot I$. Orangefarbene Blättchen. F: 218° (unscharf) (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1030).

4. ***8-Benzoyl-chinolin, Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton*** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenyl-[chinolyl-(8)]-carbinol durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 42). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 94°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — $2C_{16}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle. F: 213° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N
$C_6H_5\cdot CO$

Oxim $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_6\cdot C(C_6H_5):N\cdot OH$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Kochen von Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton mit Hydroxylamin in Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 43). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 121°. — Geht beim Erhitzen auf 120° sowie bei längerem Erwärmen mit Alkohol in die höherschmelzende Form (s. u.) über. Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 8-Benzamino-chinolin.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Erhitzen auf 120° oder längeren Erwärmen mit Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 43). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 165°. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (nicht rein isoliertes) Chinolin-carbonsäure-(8)-anilid.

Phenylhydrazon $C_{22}H_{17}N_3 = NC_9H_6\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton und Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 46). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

Semicarbazon $C_{17}H_{14}ON_4 = NC_9H_6\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton mit Semicarbazid-hydrochlorid in Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 46). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 188°.

Azin $C_{32}H_{22}N_4 = NC_9H_6\cdot C(C_6H_5):N\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton mit Hydrazinsulfat in Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 47). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 287°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

5. ***1-Benzoyl-isochinolin, Phenyl-[isochinolyl-(1)]-keton*** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 1-Cyan-isochinolin in Äther (KAUFMANN, DÄNDLIKER, BURKHARDT, *B.* **46**, 2935). — Tafeln (aus Ligroin). F: 76—77°. Kp_{12}: 231°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin.

N
$CO\cdot C_6H_5$

3. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{13}ON$.

1. ***6-Oxo-2.4-diphenyl-1.6-dihydro-pyridin, 2.4-Diphenyl-pyridon-(6)*** $C_{17}H_{13}ON$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Oxy-2.4-diphenyl-pyridin, S. 233.

I. C_6H_5; O:; N; H; $\cdot C_6H_5$ II. O; $C_6H_5\cdot$; N; H; $\cdot C_6H_5$

2. ***4-Oxo-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin, 2.6-Diphenyl-pyridon-(4)*** $C_{17}H_{13}ON$, Formel II, ist desmotrop mit 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin, S. 233.

3. ***2-Phenacetyl-chinolin, Benzyl-[chinolyl-(2)]-keton*** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu einer auf —10° abgekühlten, ätherischen Lösung von 2-Cyan-chinolin Methylmagnesiumjodid und dann sofort Benzylmagnesiumchlorid (KAUFMANN, DÄNDLIKER, BURKHARDT, *B.* **46**, 2933). Beim Erhitzen von [α-Cyan-benzyl]-[chinolyl-(2)]-keton mit verd. Schwefelsäure auf 120—130° (K., D., B., *B.* **46**, 2934). — Nadeln (aus Benzol). F: 78°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser.

4. ***2-Phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{17}H_{13}ON = C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{NH\cdot C:CH\cdot CO\cdot C_6H_5}$.

1-Methyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin $C_{18}H_{15}ON = C_6H_4\langle{}^{CH=\!=CH}_{N(CH_3)\cdot C:CH\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus der aus Chinaldinjodmethylat durch Einw. von verd. Natronlauge erhaltenen Base beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (VONGERICHTEN, ROTTA, *B.* **44**, 1422). — Gelbe Nadeln. F: 107—108°. — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr wird Benzoesäure abgespalten.

1-Äthyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin $C_{19}H_{17}ON = C_6H_4\langle{}^{CH=\!=CH}_{N(C_2H_5)\cdot C:CH\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 1-Benzoyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin-jodäthylat (s. u.) beim Kochen mit konz. Salzsäure (VONGERICHTEN, ROTTA, *B.* **44**, 1422). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 139°. Die fast farblose Lösung in Essigsäure wird beim Erwärmen tief gelb. — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 200° wird Benzoesäure abgespalten unter Bildung von Chinaldin-bromäthylat.

1-Benzoyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin-hydroxyäthylat $C_{26}H_{23}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CH=\!=CH}_{N(CO\cdot C_6H_5)(C_2H_5)(OH)\cdot C:CH\cdot CO\cdot C_6H_5}$. — Jodid $C_{26}H_{22}O_2N\cdot I$. *B.* Aus der aus Chinaldin-jodäthylat durch Einw. von verd. Natronlauge erhaltenen Base beim Behandeln mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (VONGERICHTEN, ROTTA, *B.* **44**, 1420). Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197°. Spaltet beim Kochen mit konz. Salzsäure Benzoesäure ab unter Bildung von 1-Äthyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin.

1-Äthyl-2-[4-chlor-phenacyliden]-1.2-dihydro-chinolin $C_{19}H_{16}ONCl = C_6H_4\langle{}^{CH=\!=CH}_{N(C_2H_5)\cdot C:CH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl}$. *B.* Aus der aus Chinaldin-jodäthylat durch Einw. von verd. Natronlauge erhaltenen Base beim Behandeln mit 4-Chlor-benzoylchlorid und Natronlauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (VONGERICHTEN, ROTTA, *B.* **44**, 1422). — F: 187°.

5. ***4-Phenacetyl-chinolin, Benzyl-[chinolyl-(4)]-keton*** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Cinchoninsäure-äthylester in Äther (RABE, *B.* **45**, 2164). — Krystalle (aus Äther). F: 91°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert mit Äthylnitrit und Natriumäthylat bei 0° [α-Oximino-benzyl]-[chinolyl-(4)]-keton (S. 425). — Pikrat. F: 192°.

Oxim $C_{17}H_{14}ON_2 = NC_9H_6\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-[chinolyl-(4)]-keton und Hydroxylamin-hydrochlorid in Methanol (RABE, *B.* **45**, 2164). — Amorph. — $C_{17}H_{14}ON_2 + HCl$. Krystalle. F: 245°.

Hydroxymethylat $C_{18}H_{17}O_2N = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{18}H_{16}ON\cdot I$. Dunkelorangefarbene Blättchen. F: 162—164° (RABE, *B.* **45**, 2164). Ist in trocknem Zustand haltbar. Die alkoh. Lösung zersetzt sich an der Luft unter Bildung von Benzaldehyd; dieselbe Zersetzung findet beim Kochen des Jodids mit Wasser statt.

6. ***1-Cinnamoyl-pyrrocolin, 1-Cinnamoyl-indolizin*** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Acetyl-pyrrocolin und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **45**, 1724). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

7. ***Verbindung*** $C_{17}H_{11}ON = C_6H_4{<}{}^{CO}_{C}{>}C{<}{}^{—CH_2}_{NH\cdot CH_2}{>}C_6H_4$. Diese Konstitution kommt vielleicht der als Monoimid des α.γ-Diketo-β-o-xylylen-hydrindens (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 434) abgehandelten Verbindung zu.

4. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{15}ON$.

1. ***2-Methyl-4-phenyl-3-benzoyl-pyrrol*** $C_{18}H_{15}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot NH & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

2-Methyl-1.4-diphenyl-3-benzoyl-pyrrol $C_{24}H_{19}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot N(C_6H_5) & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Phenacylanilin und Benzoylaceton in siedendem Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 296). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 155—156°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Benzol und heißem Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit mäßig konz. Schwefelsäure 2-Methyl-1.4-diphenyl-pyrrol. Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure 2-Methyl-1.4-diphenyl-5-acetyl-3-benzoyl-pyrrol (A., *A.* **409**, 302).

2. ***2.4-Diphenyl-3-acetyl-pyrrol*** $C_{18}H_{15}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH & \cdot & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

5-Chlor-1.2.4-triphenyl-3-acetyl-pyrrol $C_{24}H_{18}ONCl = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot CO\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_5) & \cdot & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol mit Acetanhydrid + wenig Schwefelsäure (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 144). — Tafeln (aus Eisessig). F: 188—189°. — Liefert mit Benzaldehyd und alkoh. Natronlauge 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-3-cinnamoyl-pyrrol.

3. ***3.5-Diphenyl-2-acetyl-pyrrol*** $C_{18}H_{15}ON = \begin{matrix} HC & — & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH & \cdot & C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1.3.5-Triphenyl-2(?)-acetyl-pyrrol $C_{24}H_{19}ON = \begin{matrix} HC & — & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5) & \cdot & C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus 1.2.4-Triphenyl-pyrrol bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (WIDMAN, *A.* **400**, 128). — Nadeln (aus Eisessig). F: 165—166°. Leicht löslich in heißem Eisessig.

4-Chlor-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol $C_{24}H_{18}ONCl = \begin{matrix} ClC & — & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5) & \cdot & C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (WIDMAN, *A.* **400**, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Gegen Permanganat in siedender alkalischer Lösung sowie gegen alkoh. Natronlauge und alkoh. Salzsäure beständig. Gibt beim Kochen mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 3-Chlor-1.2.4-triphenyl-5-cinnamoyl-pyrrol.

Semicarbazon $C_{25}H_{21}ON_4Cl = \begin{matrix} ClC & — & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5) & \cdot & C\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (WIDMAN, *A.* **400**, 125). — Nadeln (aus Essigsäure). F: ca. 236° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

5. 2-Methyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-pyrrol $C_{19}H_{17}ON =$

$\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C & — & C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot NH & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-pyrrol $C_{25}H_{21}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C & — & C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot N(C_6H_5) & \cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus ω-Anilino-4-methyl-acetophenon beim Kochen mit Benzoylaceton in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 297). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-pyrrol.

12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$.

1. **4.5(CO)-Benzoylen-chinolin** $C_{16}H_9ON$, Formel I.

2-Chlor-4.5(CO)-benzoylen-chinolin $C_{16}H_8ONCl$, Formel II. *B.* Aus Pyridanthron (S. 467) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 256297; *C.* 1913 I, 758; *Frdl.* 11, 579). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 260°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure.

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

2. **2-Methyl-4-phenyl-3-cinnamoyl-pyrrol** $C_{20}H_{17}ON$ = $C_6H_5\cdot C$———$C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ / $HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$.

1.2-Dimethyl-4-phenyl-3-cinnamoyl-pyrrol $C_{21}H_{19}ON$ = $C_6H_5\cdot C$———$C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ / $HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol und Benzaldehyd in siedender alkoholischer Natronlauge (ALMSTRÖM, *A.* 409, 301). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin.

2-Methyl-1.4-diphenyl-3-cinnamoyl-pyrrol $C_{26}H_{21}ON$ = $C_6H_5\cdot C$———$C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (ALMSTRÖM, *A.* 409, 298). — Gelbe Tafeln. F: 148—149°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol und Eisessig, sehr schwer in Ligroin.

13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$.

1. **10-Oxo-9.6'-imino-9.10-dihydro-[benzo-1'.2':1.2-anthracen]** bezw. **10-Oxy-9.6'-imino-[benzo-1'.2':1.2-anthracen]** $C_{18}H_{11}ON$, Formel III bezw. IV, „Dihydro-indoloanthron". *B.* Aus 6'-Nitro-[benzo-1'.2':1.2-anthrachinon] beim Kochen mit Phenylhydrazin (SCHOLL, *B.* 44, 2376). Aus Indoloanthron (S. 325) bei der Einw. von Phenylhydrazin sowie beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge (SCH., *B.* 44, 2377). — Grünes Pulver. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und Chloroform, schwer in den übrigen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind braun bis braunrot und fluorescieren grün. — Wird an der Luft zu Indoloanthron (S. 325) oxydiert. — Die rot- bis braungelbe Lösung in Natronlauge färbt ungebeizte Baumwolle schwach an; die Färbungen werden an der Luft violettbraun. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

III. [Strukturformel: HN, CH, CO] IV. [Strukturformel: HN, OH]

2. **Oxo-Verbindungen** $C_{19}H_{13}ON$.

1. *3-Oxo-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin* $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-9-phenyl-acridin, S. 235.

[Strukturformel: $C(C_6H_5)$, NH, :O]

10-Methyl-3-oxo-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. Vgl. Anhydro-[10-methyl-3-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd], S. 235.

[Strukturformel: $C(C_6H_5)$, $N(CH_3)$, :O]

2. *10-Oxo-9.6'-imino-3-methyl-9.10-dihydro-[benzo-1'.2':1.2-anthracen]* bezw. *10-Oxy-9.6'-imino-3-methyl-[benzo-1'.2':1.2-anthracen]* $C_{19}H_{13}ON$, Formel V bezw. VI, „Methyl-dihydro-indoloanthron". *B.* Aus 6'-Nitro-3-methyl-[benzo-1'.2':1.2-anthrachinon] beim Kochen mit Phenylhydrazin (SCHOLL, TRITSCH, *M.* 32, 1014). — Grüner Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Alkohol,

V. [Strukturformel: HN, CH, CO, CH_3] VI. [Strukturformel: HN, OH, CH_3]

ziemlich leicht in kaltem Äther, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in heißem Äther mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. Schwer löslich in verd. Salzsäure mit roter Farbe. — Wird an der Luft in trocknem Zustand langsam, in alkal. Lösung rasch zu Methyl-indoloanthron (s. u.) oxydiert. — Die Lösung in Natronlauge färbt Baumwolle braun; die Färbungen werden mit Wasser olivgrün, an der Luft violettbraun.

3. 3-Oxo-1.1-diphenyl-isoindolin, 3.3-Diphenyl-phthalimidin $C_{20}H_{15}ON = C_6H_4<{CO \atop C(C_6H_5)_2}>NH$.

2.3.3-Triphenyl-phthalimidin $C_{26}H_{19}ON = C_6H_4<{CO \atop C(C_6H_5)_2}>N \cdot C_6H_5$ *(S. 360)*. Absorptionsspektrum in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: Pratt, *C.* **1914 II**, 473.

3.3-Diphenyl-phthalimidin-[methyl-äthyl-essigsäure]-(2) $C_{25}H_{23}O_3N = C_6H_4<{CO \atop C(C_6H_5)_2}>N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäurechlorid beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (Freytag, *B.* **48**, 655). — Säulen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 283°. Schwer löslich in Petroläther und Äther, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Salzsäure in Phthalophenon und α-Amino-methyläthylessigsäure gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

3.3-Diphenyl-phthalimidin-[diäthyl-essigsäure]-(2) $C_{26}H_{25}O_3N = C_6H_4<{CO \atop C(C_6H_5)_2}>N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalimido-diäthyl-essigsäurechlorid beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (Freytag, *B.* **48**, 653). — Krystalle. F: 254° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Ligroin, schwer in Äther und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr auf 140° Phthalophenon und α-Amino-diäthylessigsäure. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe.

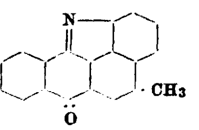
4. Lactam der β-Amino-α.α.β-triphenyl-propionsäure $C_{21}H_{17}ON = OC<{C(C_6H_5)_2 \atop NH}>CH \cdot C_6H_5$.

Lactam der β-Anilino-α.α.β-triphenyl-propionsäure $C_{27}H_{21}ON = OC<{C(C_6H_5)_2 \atop N(C_6H_5)}>CH \cdot C_6H_5$ *(S. 360)*. Zerfällt beim Kochen in Triphenyläthylen und Phenylisocyanat (Staudinger, *B.* **44**, 532).

14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$.

1. 2.3(CO)-Benzoylen-1-aza-acenaphthylen, „Indoloanthron" $C_{18}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dihydro-indoloanthron (S. 324) durch Oxydation in alkal. Lösung mit Hilfe eines Luftstroms (Scholl, *B.* **44**, 2376). — Violettbraune Flocken. Sintert bei ca. 160°, schmilzt nicht unterhalb 360°. Unlöslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol mit rotbrauner Farbe. — Wird durch $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung zu Dihydro-indoloanthron (S. 324) reduziert. Reagiert mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Dihydro-indoloanthron und Stickstoff. Oxydiert in ätherischer oder benzolischer Lösung Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

2. 5-Methyl-2.3(CO)-benzoylen-1-aza-acenaphthylen, „Methyl-indoloanthron" $C_{19}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyl-dihydro-indoloanthron (S. 324) in alkal. Lösung beim Durchleiten von Luft (Scholl, Tritsch, *M.* **32**, 1015). — Violetter, krystalliner Niederschlag. Schmilzt nicht unterhalb 360°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit brauner Farbe. — Gibt mit Phenylhydrazin



oder $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung das Ausgangsprodukt. Liefert mit heißen wasserhaltigen Lösungsmitteln eine Verbindung $C_{38}H_{24}O_3N_2$ (s. u.).

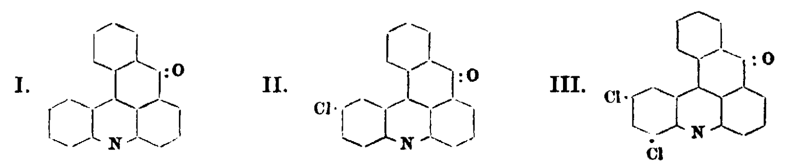
Verbindung $C_{38}H_{24}O_3N_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln, am besten Essigsäure (SCHOLL, TRITSCH, *M.* **32**, 1017). — Schwarz. — Verhält sich gegen Phenylhydrazin und gegen $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung wie das Ausgangsprodukt.

3. **4-Oxo-2.3-diphenyl-1.4-dihydro-chinolin, 2.3-Diphenyl-chinolon-(4)** $C_{21}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-2.3-diphenyl-chinolin, S. 236.

15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

1. **1(CO).9-Benzoylen-acridin, Cöramidonin** $C_{20}H_{11}ON$, Formel I.

14-Chlor-cöramidonin $C_{20}H_{10}ONCl$, Formel II. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 1-[4-Chlor-anilino]-anthrachinon bei der Einw. wasserentziehender Mittel (Höchster Farbw., D. R. P. 246337; *C.* **1912** I, 1644; *Frdl.* **11**, 729). — Braungelbes Pulver. Leicht löslich in Eisessig mit braungelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bordeauxrot. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe goldgelb.



12.14-Dichlor-cöramidonin $C_{20}H_9ONCl_2$, Formel III. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 1-[2.4-Dichlor-anilino]-anthrachinon durch Einw. wasserentziehender Mittel (Höchster Farbw., D. R. P. 246337; *C.* **1912** I, 1644; *Frdl.* **11**, 729). — Braungelbes Pulver. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelb.

2. **2-Phenyl-3.4(CO)-benzoylen-indol** („C-Phenyl-pyrrol-anthron") $C_{21}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-phenylessigsäure beim Kochen mit Acetanhydrid und nachfolgenden Kochen mit alkoh. Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 279198; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 420). — Gelbes Pulver. Löst sich in Eisessig mit rotgelber Farbe und grüner Fluorescenz, in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz. — Gibt eine braunrote Küpe.

5-Chlor-2-phenyl-3.4(CO)-benzoylen-indol $C_{21}H_{12}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-[4-Chlor-anthrachinonyl-(1)-amino]-phenylessigsäure beim Erhitzen mit Acetanhydrid und nachfolgenden Kochen mit alkoh. Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 279198; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 420). — Bräunlichgelbes Pulver. Löst sich in Eisessig und Alkohol mit gelber bis roter Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelbbraun. — Gibt eine braunrote Küpe.

2-[2-Chlor-phenyl]-3.4(CO)-benzoylen-indol $C_{21}H_{12}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-α-[anthrachinonyl-(1)-amino]-phenylessigsäure beim Erhitzen mit Acetanhydrid und nachfolgenden Kochen mit alkoh. Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 279198; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 420). — Braunes Pulver. Löslich in Eisessig und Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Fluorescenz der alkoh. Lösung wird durch Zusatz eines Tropfens Natronlauge außerordentlich verstärkt. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt eine braunrote Küpe.

16. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}ON$.

Oxo-Verbindungen $C_{25}H_{19}ON$.

1. *2.4-Diphenyl-3-cinnamoyl-pyrrol* $C_{25}H_{19}ON$ =
$C_6H_5\cdot C$——$C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$
$HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$.

5-Chlor-1.2.4-triphenyl-3-cinnamoyl-pyrrol $C_{31}H_{22}ONCl$ =
$C_6H_5\cdot C$——$C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-3-acetyl-pyrrol beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 145). — Gelbliche Krystallschuppen (aus Alkohol). F: 150—151°.

2. *2.4-Diphenyl-5-cinnamoyl-pyrrol* $C_{25}H_{19}ON$ =
$C_6H_5\cdot C$——CH
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$.

3-Chlor-1.2.4-triphenyl-5-cinnamoyl-pyrrol $C_{31}H_{22}ONCl$ =
$C_6H_5\cdot C$——CCl
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol beim Kochen mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WIDMAN, *A.* **400**, 126). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 197°. Schwer löslich in siedendem Eisessig.

17. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}ON$.

1. 2-Oxo-9.9-diphenyl-2.9-dihydro-acridin $C_{25}H_{17}ON$, Formel I.

I. $O:$ [Ring mit $C(C_6H_5)_2$ und N] II. $HN:$ [Ring mit $C(C_6H_5)_2$ und N]

2-Imino-9.9-diphenyl-2.9-dihydro-acridin, „9.9-Diphenyl-carbazim" $C_{25}H_{18}N_2$, Formel II. *B.* Das Perchlorat entsteht aus 2-Amino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin-hydrochlorid durch Oxydation mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung und Zusatz von Perchlorsäure zur Reaktionslösung (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 385). — Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 160°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit hellgelber Farbe. Löst sich in verd. Mineralsäuren mit goldgelber Farbe. — $C_{25}H_{18}N_2 + HClO_4$. Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser mit citronengelber Farbe; zersetzt sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung. Die Lösungen in Alkohol und Eisessig sind grünlichgelb. Löst sich in ca. 60%iger Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von kaltem Wasser in Hellgelb umschlägt. Wird durch 90%ige Schwefelsäure zersetzt.

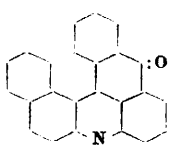
2. Lactam der β-Amino-α.α.β.β-tetraphenyl-propionsäure $C_{27}H_{21}ON$ = $OC<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5)_2\\NH\end{smallmatrix}>C(C_6H_5)_2$.

Lactam der β-Anilino-α.α.β.β-tetraphenyl-propionsäure $C_{33}H_{25}ON$ = $OC<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)\end{smallmatrix}>C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol Nitrosobenzol und 2 Mol Diphenylketen in Äther + Petroläther (STAUDINGER, JELAGIN, *B.* **44**, 373). Aus Benzophenonanil und Diphenylketen in Äther + Petroläther (ST., J.). — Krystalle (aus Aceton). F: 190—191° (Zers.) (ST., J.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (ST., J.). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Tetraphenyläthylen, Phenylisocyanat, Diphenylketen und Benzophenonanil (ST., *B.* **44**, 532).

Lactam der β-[4-Dimethylamino-anilino]-α.α.β.β-tetraphenyl-propionsäure $C_{35}H_{30}ON_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5)_2\\N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\end{smallmatrix}>C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol 4-Nitroso-dimethylanilin und 2 Mol Diphenylketen in Äther + Petroläther (STAUDINGER, JELAGIN, *B.* **44**, 369). Aus Benzophenon-[4-dimethylamino-anil] und Diphenylketen in Äther + Petroläther (ST., J.). — Krystalle (aus Aceton). Beginnt bei 196° zu sintern, schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung (ST., J.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Bildung von Diphenylketen (ST., *B.* **44**, 533).

18. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{13}ON$.



1. ***8(CO).9-Benzoylen-1.2-benzo-acridin, 14.15-Benzo-cöramidonin*** $C_{24}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-β-Naphthyl-amino-anthrachinon beim Erhitzen mit 65%iger Schwefelsäure auf ca. 150° (Höchster Farbw., D. R. P. 272614; *C.* **1914** I, 1615; *Frdl.* **11**, 690). — Gelbe Prismen (aus Xylol). F: 215°. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol und Zinkchlorid auf 190—210° eine Verbindung $C_{34}H_{19}ON$ (s. u.).

Verbindung $C_{34}H_{19}ON$. *B.* Durch Kondensation von 1-Amino-anthrachinon, 1-β-Naphthylamino-anthrachinon oder 14.15-Benzo-cöramidonin mit β-Naphthol in Gegenwart von Zinkchlorid bei ca. 200° (Höchster Farbw., D. R. P. 265725, 272614; *C.* **1913** II, 1530; **1914** I, 1615; *Frdl.* **11**, 689, 690). — Rotes Krystallpulver (aus Pyridin). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Pyridin mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist eosinrot und wird bei Zimmertemperatur allmählich, schneller beim Erwärmen blau; löst sich in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) mit blauer Farbe.

2. ***8(CO).9-Benzoylen-3.4-benzo-acridin, 12.13-Benzo-cöramidonin*** $C_{24}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-α-Naphthyl-amino-anthrachinon beim Erhitzen mit Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 246337; *C.* **1912** I, 1644; *Frdl.* **11**, 729). — Gelbes Pulver. Löst sich in Eisessig mit rotgelber, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelb.

2. 6-Oxo-2.4.5.5-tetraphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{29}H_{23}ON$ =
$(C_6H_5)_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH$
OC——NH——$C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxo-2.4.5.5-tetraphenyl-5.6-dihydro-pyran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 225) mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (Staudinger, Endle, *A.* **401**, 275). — Krystalle (aus Aceton). F: 215—217°.

B. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

1. Malonsäureimid, Malonimid $C_3H_3O_2N = H_2C<^{CO}_{CO}>NH$.

N-[4'-Amino-p-diphenylyl]-malonimid, N.N-Malonyl-benzidin $C_{15}H_{12}O_2N_2$ = $H_2C<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der Verbindung $C_{15}H_{12}O_2N_2$ aus Benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 60) zu (Le Fèvre, *Soc.* **1929**, 733).

2. 2.5-Dioxo-pyrrolidin, Bernsteinsäureimid, Succinimid $C_4H_5O_2N$ =
H_2C——CH_2
$OC\cdot NH\cdot CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 369)*. *B.* Beim Erwärmen von Bernsteinsäure-diäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (Roeder, *B.* **46**, 2563). Neben anderen Produkten aus Pyrrol bei der Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht (Ciamician, Silber, *R. A. L.* [5] **21** I, 621; *B.* **45**, 1844) sowie bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (Angeli, *R. A. L.* [5] **24** II, 4; Ang., Alessandri, *R. A. L.* [5] **25** I, 768; *G.* **46** II, 292). — Tritt in zwei festen Formen auf (Schaum, Schaeling, Klausing, *A.* **411**, 193). Krystallographisches: Steinmetz, *Z. Kr.* **54**, 365. D: 1,418 (St.). Brechungsindices der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 408. Magnetische Suscepti-bilität: Pascal, *Bl.* [4] **11**, 114; *A. ch.* [8] **25**, 354. Einfluß auf die Krystallform von Ammo-niumchlorid: Gaubert, *C.* **1916** I, 454. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung:

LEY, FISCHER, *B.* **46**, 328; *Z. anorg. Ch.* **82**, 336. Elektrische Leitfähigkeit in 99,8%igem und 80%igem Alkohol: HÄGGLUND, *C.* **1911** II, 825; *J. Chim. phys.* **10**, 226. — Die elektrolytische Reduktion von Succinimid zu Pyrrolidon läßt sich auch an Thallium-Kathoden ausführen (ZERBES, *Z. El. Ch.* **18**, 625). Succinimid liefert mit 1 Mol Hydrazinhydrat in kaltem Alkohol Bernsteinsäure-amid-hydrazid, mit 2 Mol Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol Bernsteinsäuredihydrazid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 99). Succinimid-silber liefert mit Acetobrom-d-glucose in heißem Xylol Succinimid-N-d-glucosid-tetraacetat (E. FISCHER, *B.* **47**, 1380). — Succinimid erhöht die Wasserlöslichkeit von Quecksilberderivaten der Phenolsulfonsäuren (Chinoin A.-G., KERESZTY, WOLF, D. R. P. 310213; *C.* **1919** II, 204; *Frdl.* **13**, 988). — Succinimid gibt mit der Natriumverbindung des Quecksilbersalicylats ein in Wasser leicht lösliches, alkalibeständiges Produkt (BAYER & Co., D. R. P. 227391; *C.* **1910** II, 1423; *Frdl.* **10**, 1263).

$Cu(C_4H_4O_2N)_2 + 6H_2O$. Dialyse des beim Erwärmen der wäßr. Lösung auf 70° entstehenden Kupferoxyd-Hydrosols: LEY, WERNER, *B.* **46**, 4045. — $AgC_4H_4O_2N$. Geht in Ammoniak-Atmosphäre bei 10° oder bei —18° in die Verbindung $AgC_4H_4O_2N + NH_3$ über (BRUNI, LEVI, *G.* **46** II, 242). — Verbindungen von Succinimid-silber mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 308. — Magnesiumsalz. Krystallinisch. Lichtabsorption in wäßr. Lösung: LEY, FISCHER, *B.* **46**, 328. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (LEY, W., *B.* **46**, 4046). Zersetzt sich leicht unter Bildung von Magnesiumhydroxyd und succinamidsaurem Magnesium (LEY, W.). — $Hg(C_4H_4O_2N)_2$. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **159**, 430. Lichtabsorption in wäßr. (LEY, Priv.-Mitt.) Lösung: LEY, F., *Z. anorg. Ch.* **82**, 336. — Verbindung von Succinimid-quecksilber mit dem Natriumsalz der Methylarsonsäure (Methylarsinsäure). Krystalle. Zersetzt sich bei 120° (BERNHARD Nachf., D. R. P. 302156; *C.* **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 987). Löst sich in Wasser zu 8%; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch heißes Wasser und durch Mineralsäuren zersetzt.

N-Äthyl-succinimid $C_6H_9O_2N = C_4H_4O_2N \cdot C_2H_5$ *(S. 373)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 114; *A. ch.* [8] **25**, 354. — Einw. von Benzophenon auf N-Äthylsuccinimid im Sonnenlicht: PATERNÒ, *G.* **44** I, 249.

N-Phenyl-succinimid, Succinanil $C_{10}H_9O_2N = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_5$ *(S. 374)*. Monoklin prismatisch (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 378). F: 154—155°. D: 1,356.

N-[3-Nitro-phenyl]-succinimid $C_{10}H_8O_4N_2 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 375)*. *B.* Aus 3-Nitro-succinanilsäure beim Erhitzen auf 190° (R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415**, 50). — Blättchen (aus Alkohol). F: 174°. Unlöslich in Ammoniak.

N-[2-Nitro-benzyl]-succinimid $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 376)*. *B.* Aus Succinimid und 2-Nitro-benzylchlorid in siedender Natriumäthylat-Lösung (GABRIEL, *B.* **45**, 714). — Blätter. F: 130°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3569).

CH_2 N CO CH_2 N C CH_2

N-Phenacyl-succinimid, ω-Succinimido-acetophenon $C_{12}H_{11}O_3N = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* **46**, 2413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{17}O_2N_3 = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5){:}N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Succinimido-acetophenon und Phenylhydrazin in Eisessig (SCH., R., *B.* **46**, 2414). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

Succinimido-acetylaceton $C_9H_{11}O_4N = C_4H_4O_2N \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N-Brom-succinimid und Natrium-acetylaceton in kaltem Benzol (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3342). — Prismen (aus Methanol). F: 151,5°. Löslich in Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure (nicht näher beschriebenes) salzsaures Amino-acetylaceton. Liefert beim Erwärmen mit Semicarbazid-acetat in Alkohol Amino-acetylaceton-disemicarbazon (Ergw. Bd. III/IV, S. 457).

α-Succinimido-α-benzoyl-aceton $C_{14}H_{13}O_4N = C_4H_4O_2N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Brom-succinimid und Natrium-benzoylaceton in kaltem Benzol (SCH., H., *B.* **47**, 3343). — Krystalle. F: 140°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure (nicht näher beschriebenes) salzsaures Amino-benzoylaceton. Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig 4-Succinimido-3(oder 5)-methyl-1.5(oder 1.3)-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3716).

α'-Succinimido-α.α-diacetyl-aceton, C-Succinylglycyl-acetylaceton $C_{11}H_{13}O_5N = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Natrium-acetylaceton in absol. Äther in der Wärme (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* **46**, 2415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Löslich in Alkalien.

Succinimidoessigsäure, Succinylglycin $C_6H_7O_4N = C_4H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid und Glykokoll im Vakuum bei 170—180° (SCH., R., *B.* **46**, 2412). — Krystalle (aus Essigester). F: 113°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Äther.

O.C-Bis-succinylglycyl-acetylaceton $C_{17}H_{18}O_8N_2 = C_4H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)$: $C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NC_4H_4O_2$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Natrium-acetylaceton in absol. Äther in der Kälte (SCH., R., *B.* **46**, 2416). — Nadeln (aus Chloroform und Petroläther). F: 150°. Löslich in Natronlauge unter Zersetzung.

Succinimidoessigsäure-chlorid, Succinylglycylchlorid $C_6H_6O_3NCl = C_4H_4O_2N\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Succinylglycin und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (SCH., R., *B.* **46**, 2413). — Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 76°.

Succinimidoessigsäure-anilid, Succinylglycin-anilid $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_4H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Anilin (SCH., R., *B.* **46**, 2413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°.

Succinimidoessigsäure-phenylhydrazid, Succinylglycin-phenylhydrazid $C_{12}H_{13}O_3N_3 = C_4H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Phenylhydrazin (SCH., R., *B.* **46**, 2414). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Bis-succinylglycyl-malonsäurediäthylester (S. 331) (SCH., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°.

4-Succinimido-benzonitril, N-[4-Cyan-phenyl]-succinimid $C_{11}H_8O_2N_2 = C_4H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Cyan-succinanilsäure mit Acetanhydrid (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **34**, 698). — Krystalle (aus Wasser). F: 170° (korr.). Löslich in kaltem Aceton und Chloroform sowie in heißem Alkohol, Wasser, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther.

Succinimidomalonsäure-äthylester-nitril, Succinimido-cyanessigsäureäthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = C_4H_4O_2N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Brom-succinimid und Natrium-cyanessigester in kaltem Benzol (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3342). — Nadeln (aus Benzol). F: 110°.

α-Succinimido-acetessigsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_5N = C_4H_4O_2N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Diacetbernsteinsäureester bei der Einw. von N-Brom-succinimid auf Natrium-acetessigester in Benzol (SCH., H., *B.* **47**, 3341). — F: 137°.

α-Succinylglycyl-acetessigsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_6N = C_4H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Natrium-acetessigester in absol. Äther (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* **46**, 2415). — Nadeln (aus Chloroform-Petroläther). F: 102°. Löslich in Natronlauge. — Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig eine bei ca. 90° schmelzende Verbindung.

Succinylglycyl-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{17}O_7N = C_4H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Bis-succinylglycyl-malonsäurediäthylester bei der Einw. von Succinylglycylchlorid auf Natrium-malonester in siedendem Äther (SCH., R., *B.* **46**, 2415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55°. — Liefert bei Behandlung mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-succinimidomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester.

Succinylglycyl-malonsäure-äthylester-nitril, Succinylglycyl-cyanessigsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = C_4H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Natrium-cyanessigester in Äther in der Kälte (SCH., R., *B.* **46**, 2416). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 73°. Löslich in Wasser.

N.N'-[Diphenylen-(4.4')]-di-succinimid, N.N;N'.N'-Disuccinyl-benzidin $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_4H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_4O_2$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrazobenzol oder Benzidin mit Bernsteinsäureanhydrid auf 180° (SIMONYI, *B.* **47**, 2660). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Anilin). F: 335°; sublimiert bei weiterem Erhitzen. Löslich in konz. Salpetersäure mit gelber Farbe.

N.N;N'.N'-Disuccinyl-3.5.3'.5'(?)-tetrabrom-benzidin $C_{20}H_{12}O_4N_2Br_4 = C_4H_4O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot NC_4H_4O_2$. *B.* Aus N.N;N'.N'-Disuccinyl-benzidin und Brom im Rohr bei 180° (S., *B.* **47**, 2661). — Krystalle (aus Eisessig + Nitrobenzol). F: 375°.

N.N;N'.N'-Disuccinyl-2.2'(?)-dinitro-benzidin $C_{20}H_{14}O_8N_4 = C_4H_4O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NC_4H_4O_2$(?). *B.* Aus N.N;N'.N'-Disuccinyl-benzidin und rauchender Salpetersäure in Eisessig (S., *B.* **47**, 2661). — Orangegelbe Krystalle (aus Anilin + Alkohol). F: 140°. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 180° Bernsteinsäure.

N.N;N'.N'-Disuccinyl-2.3'-dinitro-benzidin $C_{20}H_{14}O_8N_4 = C_4H_4O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NC_4H_4O_2$. *B.* Aus 2.3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) und Bernsteinsäureanhydrid bei 150—160° (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2078). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 203°.

N.N; N'.N'-Disuccinyl-3.3'-dinitro-benzidin $C_{20}H_{14}O_8N_4 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NC_4H_4O_2$. *B.* Aus 3.3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) und Bernsteinsäureanhydrid bei 140° (C., C., M., *Soc.* **103**, 2078). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 238°. Unlöslich in Alkohol und Benzol.

Bis-succinylglycyl-malonsäurediäthylester $C_{19}H_{22}O_{10}N_2 = (C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von Succinylglycylchlorid mit Natrium-malonester in siedendem Äther (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* **46**, 2414). — Blättchen (aus Chloroform + Petroläther). F: 107°. Löslich in Alkalien unter Zersetzung. — Gibt mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure Succinylglycin-phenylhydrazid und 1-Phenyl-3-succinimidomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester.

N-Xanthyl-succinimid $C_{17}H_{13}O_3N = C_4H_4O_2N \cdot HC{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}O$. *B.* Aus Xanthydrol und Succinimid (FOSSE, *C. r.* **158**, 1434; *A. ch.* [9] **6**, 40). — Krystalle (aus Xylol). F: 245° bis 247° (unkorr.). — Geht bei Einw. von Kalilauge in N-Xanthyl-bernsteinsäuremonoamid über.

Succinimid-N-d-glucosid-tetraacetat $C_{18}H_{23}O_{11}N = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_7O(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$ s. Syst. No. 4753 E.

N-Chlor-succinimid, Succinchlorimid $C_4H_4O_2NCl$ *(S. 380)*. Rhombisch (bipyramidal?) (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 373). F: 148°. D: 1,65.

N-Brom-succinimid, Succinbromimid $C_4H_4O_2NBr$ *(S. 380)*. Rhombisch bisphenoidisch (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 374). F: 173—175° (ST.). D: 2,098 (ST.). — Gibt in Benzol-Lösung mit Natrium-acetylaceton Succinimidoacetylaceton, mit Natrium-benzoylaceton α-Succinimido-α-benzoyl-aceton, mit Natrium-malonester Succinimid und Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetraäthylester, mit Natrium-cyanessigester Succinimido-cyanessigsäureäthylester, mit Natrium-acetessigester Diacetbernsteinsäureester und geringe Mengen α-Succinimido-acetessigsäureäthylester (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3341).

N-Jod-succinimid, Succinjodimid $C_4H_4O_2NI$ *(S. 380)*. D: 2,245 (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 375).

N-Amino-succinimid, N.N-Succinyl-hydrazin $C_4H_6O_2N_2 = C_4H_4O_2N \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol im Rohr auf 120—130° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 102). — Äußerst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen oder beim Auflösen in Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern der Lösung eine amorphe, bei 255—258° schmelzende Substanz, die beim Kochen mit Schwefelsäure Hydrazin abspaltet. Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure Succinimid. Liefert bei Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat in der Kälte Bernsteinsäuredihydrazid. — Hydrochlorid. Krystallinisch. Zersetzt sich bei 150°, ist bei 280° noch nicht völlig geschmolzen.

N-Benzalamino-succinimid, N-Benzal-N'.N'-succinyl-hydrazin $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_4H_4O_2N \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Amino-succinimid und Benzaldehyd in Wasser (C., *J. pr.* [2] **92**, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°. Löslich in heißem Äther.

N-Diacetylamino-succinimid, N.N-Diacetyl-N'.N'-succinyl-hydrazin $C_8H_{10}O_4N_2 = C_4H_4O_2N \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N-Amino-succinimid und heißem Acetanhydrid (C., *J. pr.* [2] **92**, 104). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69—70°.

3. Dioxo-Verbindungen $C_5H_7O_2N$.

1. ***2.6-Dioxo-piperidin, Glutarsäureimid, Glutarimid*** $C_5H_7O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ *(S. 382)*. Monoklin prismatisch (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 372). F: 154,5° (ST.). D: 1,393 (ST.). — Gibt mit dem Natriumsalz der 6-Chlor-2-hydroxymercuri-benzoesäure eine krystallinische, in Wasser mit neutraler Reaktion lösliche Doppelverbindung (BAYER & Co., D. R. P. 229574; *C.* **1911** I, 275; *Frdl.* **10**, 1265).

N-Phenyl-glutarimid, Glutaranil $C_{11}H_{11}O_2N = C_5H_6O_2N \cdot C_6H_5$ *(S. 383)*. Monoklin prismatisch (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 384). D: 1,304.

2. ***2.5-Dioxo-3-methyl-pyrrolidin, Methylbernsteinsäure-imid, Brenzweinsäureimid*** $C_5H_7O_2N = \begin{matrix} H_2C \text{——} CH \cdot CH_3 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$.

Methylbernsteinsäure-anil, Brenzweinsäure-anil $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_4H_3O_2N \cdot C_6H_5$ *(S. 384)*. *B.* {Aus dem sauren Anilinsalz der Brenzweinsäure .... (KLING, *B.* **30**, 3040}; MORRELL, *Soc.* **105**, 2703). — Nadeln (aus Wasser). F: 109—110°. Löst sich in ca. 40 Tln. siedendem Wasser und in ca. 360 Tln. Wasser von 16°; sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 2 isomere Brenzweinsäure-monoanilide (Ergw. Bd. XI/XII, S. 210).

3. ***Äthylmalonsäure-imid*** $C_5H_7O_2N = C_2H_5 \cdot HC{<}{}^{CO}_{CO}{>}NH$.

Äthylmalonsäure-[4'-amino-p-diphenylyl-imid] $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot HC{<}{}^{CO}_{CO}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt vermutlich der Verbindung $C_{17}H_{16}O_2N_2$ aus Benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 60) zu (vgl. LE FÈVRE, *Soc.* **1929**, 733).

4. Dioxo-Verbindungen $C_6H_9O_2N$.

1. ***3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin*** bezw. ***3-Oxy-5-oxo-2.2-dimethyl-Δ^3-pyrrolin, 3-Oxy-2.2-dimethyl-Δ^3-pyrrolon-(5)*** $C_6H_9O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & CO \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & \text{==} & C \cdot OH \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$, ***γ.γ-Dimethyl-tetramsäure.*** *B.* Aus 1-Acetyl-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester beim Kochen mit 3 Mol 2n-Natronlauge (DE WYL, Dissert. [Bonn 1913], S. 57). Aus 1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester oder dem entsprechenden Äthylester beim Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **47**, 3036). — Prismen (aus Essigester). F: 126° bis 127° (DE W.), 125—125,5° (G.). Löslich in Wasser (DE W.; G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $4,3 \times 10^{-7}$ (DE W., Dissert., S. 59). Neutralisiert 1 Mol Natronlauge (G.). — Gibt bei Behandlung mit Bromwasser 4.4-Dibrom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin (G.). Liefert bei Einw. von Benzaldehyd bei ca. 160° 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-4-benzal-pyrrolidin (G.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune, mit Kaliumnitrit eine dunkelrote Färbung (DE W.; G.). — $NaC_6H_8O_2N$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (DE W.).

5-Oxo-3-oximino-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_6H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & C{:}N \cdot OH \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin, Hydroxylamin-hydrochlorid und verd. Natronlauge (GABRIEL, *B.* **47**, 3037). — Prismen. F: 205—206° (Zers.). Trübt sich beim Aufbewahren über Schwefelsäure.

5-Oxo-3-hydrazono-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_6H_{11}ON_3$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & C{:}N \cdot NH_2 \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und Hydrazin (G., *B.* **47**, 3037). — Prismen (aus Alkohol). Erweicht von 183° an unter Gelbfärbung, zersetzt sich bei 200—203°.

5-Oxo-3-phenylhydrazono-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{12}H_{15}ON_3$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & C{:}N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und ca. 1 Mol Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (G., *B.* **47**, 3037). — Nadeln oder Prismen. Schmilzt bei 173° unter Rotfärbung.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin, N-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-γ.γ-dimethyl-tetramsäure $C_{15}H_{15}O_5N$ = $\begin{matrix} OC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CO \end{matrix}{>}N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester oder -äthylester beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (G., *B.* **46**, 1333, 1337). — Nadeln (aus Methanol). F: 210° bis 211°. — Liefert bei Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3-methoxy-2.2-dimethyl-Δ^3-pyrrolon-(5). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3-acetoxy-2.2-dimethyl-Δ^3-pyrrolon-(5). — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelkirschrote Färbung. — $NH_4C_{15}H_{14}O_5N$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin, N-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-γ.γ-dimethyl-tetramsäure $C_{16}H_{17}O_5N = \begin{array}{l} OC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GABRIEL, *B.* **46**, 1328, 1340). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 198—199° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser mit saurer Reaktion; leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. — $NH_4C_{16}H_{16}O_5N$. Nadeln.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-5-oxo-3-oximino-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{16}O_5N_2 = \begin{array}{l} HO\cdot N\!:\!C\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und Hydroxylamin-Lösung auf dem Wasserbad (G., *B.* **46**, 1334). — Prismen (aus Methanol). F: 210° (Zers.). Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, unlöslich in Ammoniak.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-5-oxo-3-oximino-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{16}H_{18}O_5N_2 = \begin{array}{l} HO\cdot N\!:\!C\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (G., *B.* **46**, 1331). — Prismen (aus Alkohol). F: 193° (Zers.). Löslich in Alkalilaugen mit gelber Farbe, unlöslich in Ammoniak.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-5-oxo-3-hydrazono-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{17}O_4N_3 = \begin{array}{l} H_2N\cdot N\!:\!C\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und Hydrazin-Lösung (G., *B.* **46**, 1334). — Prismen (aus Methanol). F: 222—223°. Löslich in Alkalilaugen mit gelber Farbe, unlöslich in Ammoniak.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-4.4-dichlor-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{13}O_5NCl_2 = \begin{array}{l} OC\cdot C(CH_3)_2 \\ Cl_2C\text{——}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und Chlor in Chloroform (G., *B.* **46**, 1336). — Prismen (aus Methanol). F: 172—173°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure und Eisessig 4.4-Dichlor-2-amino-2-methyl-butanon-(3).

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-4.4-dichlor-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{16}H_{15}O_5NCl_2 = \begin{array}{l} OC\cdot C(CH_3)_2 \\ Cl_2C\text{——}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (G., *B.* **46**, 1330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—126,5°. Unlöslich in Alkalien. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure und Eisessig 4.4-Dichlor-2-amino-2-methyl-butanon-(3).

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-4-brom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{14}O_5NBr = \begin{array}{l} OC\cdot C(CH_3)_2 \\ BrHC\text{——}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und 2 Atomen Brom in Chloroform (G., *B.* **46**, 1335). — Prismen (aus Eisessig oder Methanol). F: 221° (Zers.). Löslich in Wasser mit saurer Reaktion; löslich in Alkalien und Ammoniak. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 4-Brom-2-amino-2-methyl-butanon-(3). — $NH_4C_{15}H_{13}O_5NBr$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-4-brom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{16}H_{16}O_5NBr = \begin{array}{l} OC\cdot C(CH_3)_2 \\ BrHC\text{——}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (G., *B.* **46**, 1329). — Wasserfreie Krystalle (aus Eisessig), Nadeln mit 1 H_2O (aus 50%iger Essigsäure). Schmilzt wasserfrei bei 159—160°, wasserhaltig bei 121—122° unter Abgabe des Krystallwassers. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 4-Brom-2-amino-2-methyl-butanon-(3).

4.4-Dibrom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin, α.α-Dibrom-γ.γ-dimethyl-tetramsäure $C_6H_7O_2NBr_2 = \begin{array}{l} OC\cdot C(CH_3)_2 \\ Br_2C\text{——}CO \end{array}\!\!>\!NH$. *B.* Aus 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und überschüssigem Brom in wäßr. Lösung (G., *B.* **47**, 3036). — Tafeln (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 200° gelb. F: 234—236° (Zers.).

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-4.4-dibrom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{13}O_5NBr_2 = \begin{array}{l} OC\cdot C(CH_3)_2 \\ Br_2C\text{——}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und überschüssigem Brom in Chloroform (G., *B.* **46**, 1335). — Nadeln (aus Methanol). F: 193°.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-4.4-dibrom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{16}H_{15}O_5NBr_2 = \begin{array}{l} OC\cdot C(CH_3)_2 \\ Br_2C\text{——}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (G., *B.* **46**, 1330). — Prismen. F: 155°.

2. ***2.5-Dioxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin, α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-imid*** $C_6H_9O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}C(CH_3)_2 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$ *(S. 387).* Monoklin prismatisch (SORET, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [3] **16** [1886], 466; STEFL, *Z. Kr.* **54**, 367; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 470). F: 105° bis 107° (ST.). D: 1,244 (ST.).

α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-anil $C_{12}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_4H_2O_2N\cdot C_6H_5$ *(S. 387).* Monoklin prismatisch (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 380). F: 85,5° (KISHNER, Ж. **42**, 1219; *C.* **1911** I 543). D: 1,247 (ST.).

3. ***2.5-Dioxo-3.4-dimethyl-pyrrolidin, α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure-imid*** $C_6H_9O_2N = \begin{array}{l} CH_3\cdot HC\text{——}CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$. Imid der niedrigschmelzenden α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure *(S. 389).* Monoklin prismatisch (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 366). F: 109—110°. D: 1,284.

Anil der niedrigschmelzenden α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure $C_{12}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_4H_2O_2N\cdot C_6H_5$ *(S. 389).* Rhombisch bipyramidal (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 379). D: 1,253.

5. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{11}O_2N$.

1. ***2.6-Dioxo-3.3-dimethyl-piperidin, α.α-Dimethyl-glutarsäure-imid*** $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$.

α.α-Dimethyl-glutarsäure-anil $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_5H_4O_2N\cdot C_6H_5$ *(S. 390).* Tafeln (aus Methanol). F: 122—122,5° (KISHNER, Ж. **42**, 1220; *C.* **1911** I, 543).

2. ***2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin, β.β-Dimethyl-glutarsäure-imid*** $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2 \\ OC\text{——}NH\text{——}CO \end{array}$ *(S. 391).* *B.* Beim Leiten von Ammoniak über auf 180° erhitztes β.β-Dimethyl-glutarsäure-anhydrid (KOMPPA, *C.* **1912** I, 1472). Bei der Destillation von 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3369) (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 434). Beim Kochen von 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin (Syst. No. 3367), 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3369) und deren Amid (Syst. No. 3369) und von 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (Syst. No. 3369) mit Alkalilaugen (TH., TH., *Soc.* **99**, 431, 432, 433, 434). Entsteht auf dieselbe Weise aus den Verbindungen der Formeln I und II (Syst. No. 3629) (TH., TH., *Soc.* **99**, 437). — F: 147° (TH., TH.), 146° (K.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser (K.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol 4.4-Dimethyl-piperidin (K.).

$$\text{I. } \begin{array}{l} OC\text{—}CH\text{———}CO \\ HN\ \ C(CH_3)_2\ \ NH \\ OC\text{—}CH\text{———}CO \end{array} \qquad \text{II. } \begin{array}{l} OC\text{—}CH\text{———}C\!:\!NH \\ HN\ \ C(CH_3)_2\ \ NH \\ HN\!:\!C\text{—}CH\text{———}CO \end{array}$$

3. ***3.5-Dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin, γ-Methyl-γ-äthyl-tetramsäure*** $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CO \\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot C_2H_5 \end{array}$.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin $C_{16}H_{17}O_5N = \begin{array}{l} OC\cdot C(CH_3)(C_2H_5) \\ H_2C\text{———}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester oder -äthylester beim Erhitzen mit Wasser (PFAEHLER, *B.* **46**, 1712, 1714). — Krystalle (aus Methanol). F: 209°. Löslich in Ammoniak.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin $C_{17}H_{19}O_5N = \begin{array}{l} OC\cdot C(CH_3)(C_2H_5) \\ H_2C\text{———}CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PF., *B.* **46**, 1711, 1713). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187°.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-4.4-dibrom-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin $C_{16}H_{15}O_5NBr_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot C(CH_3)(C_2H_5) \\ Br_2C\text{———}CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin und überschüssigem Brom in Chloroform (PF., *B.* **46**, 1712). — Krystalle. F: 166—167°.

4. ***2.5-Dioxo-3.3.4-trimethyl-pyrrolidin, Trimethylbernsteinsäure-imid*** $C_7H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\text{——}C(CH_3)_2 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$. Imid der inakt. Trimethylbernsteinsäure *(S. 394)*. Rhombisch (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 368). D: 1,146.

Anil der inakt. Trimethylbernsteinsäure $C_{13}H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_3C_4HO_2N\cdot C_6H_5$ *(S. 394)*. Rhombisch bipyramidal (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 381). D: 1,24.

5. ***Diäthylmalonsäure-imid*** $C_7H_{11}O_2N$ = $(C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$.

Diäthylmalonsäure-[4'-amino-p-diphenylylimid] $C_{19}H_{20}O_2N_2$ = $(C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt vermutlich der Verbindung $C_{19}H_{20}O_2N_2$ aus Benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 61) zu (vgl. LE FÈVRE, *Soc.* **1929**, 733).

6. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{13}O_2N$.

1. ***2.5-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin, β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure-imid*** $C_8H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2 \\ OC\text{——}NH\text{——}CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (Syst. No. 3369) und von 2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (Syst. No. 3369) mit verd. Kalilauge (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 439). Entsteht auf dieselbe Weise aus den Verbindungen der Formeln I und II (Syst. No. 3629) (TH., TH., *Soc.* **99**, 442). — Tafeln (aus Wasser). F: 127°. Schwer löslich in Äther. — $AgC_8H_{12}O_2N$.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} OC\text{——}CH\text{——}CO \\ HN\quad CH_3\cdot C\cdot C_2H_5\quad NH \\ OC\text{——}CH\text{——}CO \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} OC\text{——}CH\text{——}C:NH \\ HN\quad CH_3\cdot C\cdot C_2H_5\quad NH \\ HN:C\text{——}CH\text{——}CO \end{matrix}$$

2. ***2.5-Dioxo-3.3.4.4-tetramethyl-pyrrolidin, Tetramethylbernsteinsäure-imid*** $C_8H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C\text{——}C(CH_3)_2 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 397)*. Monoklin prismatisch (STEFL, *Z. Kr.* **54**, 369). D: 1,185. — $AgC_8H_{12}O_2N$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol; sehr leicht in wäßr. Ammoniak (ST., Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 6).

Tetramethylbernsteinsäure-anil $C_{14}H_{17}O_2N$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C\text{——}C(CH_3)_2 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 397)*. Monoklin prismatisch (ST., *Z. Kr.* **54**, 382). D: 1,199.

Tetramethylbernsteinsäure-chlorimid $C_8H_{12}O_2NCl$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C\text{——}C(CH_3)_2 \\ OC\cdot NCl\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Tetramethylbernsteinsäure-imid durch Einw. von Chlorkalk-Lösung und verd. Essigsäure in wäßr. Alkohol (ST., Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 5; *Z. Kr.* **54**, 375). — Krystalle (aus Benzol). Rhombisch bipyramidal. F: 97—98°. D: 1,303. Unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Aceton und Äthylacetat. — Geht beim Umkrystallisieren aus Aceton, Äthylacetat oder Alkohol in Tetramethylbernsteinsäure-imid über.

Tetramethylbernsteinsäure-bromimid $C_8H_{12}O_2NBr$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C\text{——}C(CH_3)_2 \\ OC\cdot NBr\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Tetramethylbernsteinsäure-imid und alkal. Natriumhypobromit-Lösung in der Kälte (ST., Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 5; *Z. Kr.* **54**, 376). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). Rhombisch bipyramidal. F: 146—148°. D: 1,578. Leicht löslich in Aceton und Äthylacetat, schwer in Wasser, Äther und Benzol.

Tetramethylbernsteinsäure-jodimid $C_8H_{12}O_2NI = \frac{(CH_3)_2C——C(CH_3)_2}{OC\cdot NI\cdot CO}$. *B.* Aus dem Silbersalz des Tetramethylbernsteinsäure-imids und Jod in Benzol (St., Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 6; *Z. Kr.* **54**, 377). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). Rhombisch pyramidal. Sintert bei 180° und schmilzt bei 195°. D: 1,816. Leicht löslich in Aceton und Äthylacetat, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff.

7. **2.6-Dioxo-3.3-diäthyl-piperidin, α.α-Diäthyl-glutarsäure-imid** $C_9H_{15}O_2N = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2}{OC\cdot NH\cdot CO}$.

α.α-Diäthyl-glutarsäure-anil $C_{15}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2C_5H_4O_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α-Diäthyl-glutarsäure-monoanilid bei kurzem Erhitzen auf Siedetemperatur (Kishner, Ж. **43**, 1155; *C.* **1912** I, 1002). — Nadeln (aus Benzol). F: 163°.

8. **2.5-Dioxo-3.4-dimethyl-3.4-diäthyl-pyrrolidin, α.α'-Dimethyl-α.α'-diäthyl-bernsteinsäure-imid** $C_{10}H_{17}O_2N = \frac{C_2H_5\cdot C(CH_3)\cdot CO}{C_2H_5\cdot C(CH_3)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus dem bei 98,5° schmelzenden α.α'-Dimethyl-α.α'-diäthyl-bernsteinsäure-anhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 232) beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (Stefl, Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 12; *Z. Kr.* **54**, 370). — Krystalle (aus Äthylacetat). Monoklin prismatisch. F: 98°. D: 1,19. Leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

α.α'-Dimethyl-α.α'-diäthyl-bernsteinsäure-anil $C_{16}H_{21}O_2N = \frac{C_2H_5\cdot C(CH_3)\cdot CO}{C_2H_5\cdot C(CH_3)\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem flüssigen α.α'-Dimethyl-α.α'-diäthyl-bernsteinsäure-anhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 232) beim Kochen mit Anilin (St., Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 13; *Z. Kr.* **54**, 383). — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin prismatisch. F: 55°. D: 1,181. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

9. **2.5-Dioxo-3.3.4.4-tetraäthyl-pyrrolidin, Tetraäthylbernsteinsäure-imid** $C_{12}H_{21}O_2N = \frac{(C_2H_5)_2C——C(C_2H_5)_2}{OC\cdot NH\cdot CO}$. *B.* Durch Erhitzen von Tetraäthylbernsteinsäure-anhydrid mit 10%igem Ammoniak im Rohr auf 110—120° (Stefl, Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 14; *Z. Kr.* **54**, 371). — Krystalle (aus Essigester). Triklin pinakoidal. F: 96—97°. D: 1,166. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. **2.5-Dioxo-Δ³-pyrrolin, Maleinsäureimid, Maleinimid** $C_4H_3O_2N = \frac{HC═══CH}{OC\cdot NH\cdot CO}$ *(S. 399)*. *B.* Bei der Oxydation von „Pyrrolschwarz" (S. 36) mit Chromschwefelsäure (Angeli, *R. A. L.* [5] **27** I, 210; *G.* **48** II, 21.

5-Oxo-2-oximino-Δ³-pyrrolin, Maleinimid-monoxim $C_4H_4O_2N_2 = \frac{HC═══CH}{OC\cdot NH\cdot C:N\cdot OH}$. *B.* Aus dem Äthyläther (S. 337) durch Einw. von kalten verdünnten Mineralsäuren (Cusmano, *R. A. L.* [5] **26** II, 130; *G.* **47** II, 180). — Nadeln (aus Wasser). F: 205° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und in siedendem Wasser, schwer in Äther. Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe. — Entfärbt Permanganat-Lösung. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Säuren unter Bildung von Hydroxylamin und Ammoniak. Liefert bei Behandlung mit Brom in wäßr. Lösung Fumarsäure und Brommaleinsäure-imid. Das Natriumsalz gibt mit Äthyljodid in siedendem Alkohol N-Äthyl-maleinimid-monoxim (?) (S. 337). — $NaC_4H_3O_2N_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 100° explosionsartig.

Maleinimid-mono-oximäthyläther $C_6H_8O_2N_2 = \begin{matrix} HC{=}{=}{=}CH \\ OC\cdot NH\cdot C{:}N\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei der Einw. von Äthylnitrit auf Pyrrol in Natriumäthylat-Lösung (C., *R. A. L.* [5] **26** II, 129; *G.* **47** II, 180). — Nadeln (aus Äther). F: ca. 100° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Wasser unter allmählicher Verseifung. — Geht bei Einw. von kalten verdünnten Mineralsäuren in Maleinimid-monoxim über. — $AgC_6H_7O_2N_2$. Gelbliche Flocken. Zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig.

N-Äthyl-maleinimid-monoxim (?) $C_6H_8O_2N_2 = \begin{matrix} HC{=}{=}{=}CH \\ OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C{:}N\cdot OH \end{matrix}$ (?). *B.* Aus dem Natriumsalz des Maleinimid-monoxims und Äthyljodid in siedendem Alkohol (C., *R. A. L.* [5] **26** II, 130; *G.* **47** II, 181). — Hellgelbe Nadeln. F: 55—60°. — Wird durch kalte verdünnte Mineralsäuren nicht verändert.

Brommaleinsäure-imid $C_4H_2O_2NBr = \begin{matrix} HC{=}{=}{=}C\cdot Br \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 403)*. *B.* Aus Maleinimid-monoxim (s. o.) beim Behandeln mit Bromwasser (Cusmano, *R. A. L.* [5] **26** II, 131; *G.* **47** II, 182). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: Ley, Fischer, *B.* **46**, 328, 329.

Dibrommaleinsäure-imid $C_4HO_2NBr_2 = \begin{matrix} BrC{=}{=}{=}CBr \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 404)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: Ley, Fischer, *B.* **46**, 328, 329.

N-Phenyl-dijodmaleinsäureimid, Dijodmaleinsäure-anil $C_{10}H_5O_2NI_2 = \begin{matrix} IC{=}{=}{=}CI \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Dijodmaleinsäure oder Dijodmaleinsäure-anhydrid in heißem Eisessig oder Alkohol (Clarke, Bolton, *Am. Soc.* **36**, 1905, 1906). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 171—172° (unkorr.). Löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und heißem Alkohol. — Geht bei weiterer Einw. von Anilin in Anilino-maleinsäure-anil (S. 432) über.

N-Anilino-dijodmaleinsäureimid, β.β-[Dijodmaleinyl]-phenylhydrazin $C_{10}H_6O_2N_2I_2 = \begin{matrix} IC{=}{=}{=}CI \\ OC\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Dijodmaleinsäure in siedendem 50%igem Alkohol oder auf Dijodmaleinsäureanhydrid in Alkohol oder Eisessig (Cl., B., *Am. Soc.* **36**, 1906, 1907). — Orangefarbene Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 170° (unkorr.; Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe.

2. Dioxo-Verbindungen $C_5H_5O_2N$.

1. *2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin* $C_5H_5O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot CH \\ OC\cdot NH\cdot CH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxy-pyridin.

1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin $C_6H_7O_2N = \begin{matrix} H_2C{-}CO{-}CH \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 405)*. *B.* Aus Ricininsäure beim Kochen mit 57%iger Schwefelsäure (Winterstein, Keller, Weinhagen, *Ar.* **255**, 533) oder mit Barytwasser (Böttcher, *B.* **51**, 686), in geringer Menge auch beim Kochen mit 40%iger Kalilauge (B.). Aus Ricinin oder Ricininsäure beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140° (W., K., W., *Ar.* **255**, 529). — Wasserfreie Nadeln (aus Wasser) (W., K., W.), Krystalle (aus Aceton) (B.). F: 170° (W., K., W.), 171° (B.). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz nicht reduziert (W., K., W.). — Farb- und Fällungsreaktionen: W., K., W. — $2C_6H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei 184—186° (W., K., W.).

2. *2.5-Dioxo-3-methyl-Δ³-pyrrolin, Methylmaleinsäure-imid, Citraconsäure-imid, Citraconimid* $C_5H_5O_2N = \begin{matrix} HC{=}{=}{=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 406)*. Tafeln (aus Wasser). Monoklin (Stefl, *Z. Kr.* **54**, 373). D: 1,410.

N-Phenyl-citraconimid, Citraconanil $C_{11}H_9O_2N = CH_3\cdot C_4HO_2N\cdot C_6H_5$ *(S. 407)*. Krystallographisches: Stefl, *Z. Kr.* **54**, 385. D: 1,283. Löst sich in Durol und Anilin mit

grünlichgelber, in Dimethylanilin und geschmolzenem Hydrochinon mit orangegelber, in o-Kresolmethyläther mit blaßgelber Farbe (PFEIFFER, BÖTTLER, *B.* **51**, 1827).

N-[4-Oxy-phenyl]-citraconimid $C_{11}H_9O_3N$, Formel I (R = H), vielleicht auch **N-[4-Oxy-phenyl]-citraconisoimid** $C_{11}H_9O_3N$, Formel II oder III (R = H) *(S. 408)*. Gibt beim Behandeln mit Alkalilaugen oder Alkalicarbonat-Lösungen N-[4-Oxy-phenyl]-citraconamidsäure (PIUTTI, *G.* **40 I**, 529).

N-[4-Methoxy-phenyl]-citraconimid $C_{12}H_{11}O_3N$, Formel I (R = CH_3), vielleicht auch **N-[4-Methoxy-phenyl]-citraconisoimid** $C_{12}H_{11}O_3N$, Formel II oder III (R = CH_3)

I. HC═══C·CH₃ / OC·N(C₆H₄·O·R)·CO   II. HC═══C·CH₃ / OC·O·C:N·C₆H₄·O·R   III. HC═══C·CH₃ / R·O·C₆H₄·N:C·O·CO

(S. 408). Gibt beim Behandeln mit Alkalien oder Alkalicarbonat-Lösungen N-[4-Methoxy-phenyl]-citraconamidsäure (P., *G.* **40 I**, 529).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconimid $C_{13}H_{13}O_3N$, Formel I (R = C_2H_5), vielleicht auch **N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconisoimid** $C_{13}H_{13}O_3N$, Formel II oder III (R = C_2H_5) *(S. 408)*. Gibt beim Behandeln mit Alkalilaugen oder Alkalicarbonat-Lösungen N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconamidsäure (P., *G.* **40 I**, 530).

N-[3.5-Dichlor-anilino]-citraconimid, β.β-Citraconyl-3.5-dichlor-phenylhydrazin $C_{11}H_8O_2N_2Cl_2 = CH_3\cdot C_4HO_2N\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dichlorphenylhydrazin mit Citraconsäureanhydrid (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 590). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 156,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

N-[3.5-Dibrom-anilino]-citraconimid, β.β-Citraconyl-3.5-dibrom-phenylhydrazin $C_{11}H_8O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot C_4HO_2N\cdot NH\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CH., E., *Soc.* **109**, 590). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 155°. Leicht löslich in Benzol.

N-[4-Brom-2-methyl-anilino]-citraconimid, β.β-Citraconyl-4-brom-2-methylphenylhydrazin $C_{12}H_{11}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_4HO_2N\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 586). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 176°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

N-[2-Brom-4-methyl-anilino]-citraconimid, β.β-Citraconyl-2-brom-4-methylphenylhydrazin $C_{12}H_{11}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_4HO_2N\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CH., H., *Soc.* **109**, 586). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 102°.

3. ***2.5-Dioxo-3-methylen-pyrrolidin, Itaconsäure-imid, Itaconimid*** $C_5H_5O_2N$ = H₂C——C:CH₂ / OC·NH·CO.

N-[2-Methoxy-phenyl]-itaconimid $C_{12}H_{11}O_3N = CH_2:C_4H_2O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Itaconsäureanhydrid und o-Anisidin bei 120—130° im Kohlendioxyd-Strom (PIUTTI, *G.* **40 I**, 556). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 112—113°. Löslich in Alkohol, Benzol und Aceton.

N-[4-Oxy-phenyl-itaconimid $C_{11}H_9O_3N = CH_2:C_4H_2O_2N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 411)*. Gibt beim Behandeln mit verd. Natronlauge N-[4-Oxy-phenyl]-itaconamidsäure vom Schmelzpunkt 118—119° (PIUTTI, *G.* **40 I**, 536).

N-[4-Methoxy-phenyl]-itaconimid $C_{12}H_{11}O_3N = CH_2:C_4H_2O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 411)*. Gibt beim Behandeln mit verd. Natronlauge N-[4-Methoxy-phenyl]-itaconamidsäure vom Schmelzpunkt 144—145° (PIUTTI, *G.* **40 I**, 538).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-itaconimid $C_{13}H_{13}O_3N = CH_2:C_4H_2O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 411)*. Gibt beim Behandeln mit verd. Natronlauge N-[4-Äthoxy-phenyl]-itaconamidsäure vom Schmelzpunkt 148—149° (PIUTTI, *G.* **40 I**, 541).

3. Dioxo-Verbindungen $C_6H_7O_2N$.

1. ***4.6-Dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin*** $C_6H_7O_2N$ = H₂C·CO·CH / OC·NH·C·CH₃ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin.

1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{12}H_{11}O_2N$ = H₂C——CO——CH / OC·N(C₆H₅)·C·CH₃ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (ZONEW, PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. **45**, 1096; *C.* **1914 I**, 676). — Tafeln (aus Wasser). F: 270—271°.

Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Löslich in warmen konzentrierten Mineralsäuren. — Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid 1-Phenyl-4-acetoxy-2-methyl-pyridon-(6). Liefert mit Benzaldehyd in alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-benzal-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin. — Gibt in alkoh. Lösung eine schwache Eisenchlorid-Reaktion.

2. ***2.6-Dioxo-4-methyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, β-Methyl-glutaconsäure-imid*** $C_6H_7O_2N$ = $H_2C\cdot C(CH_3):CH$ / OC—NH—CO ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin.

β-Methyl-glutaconsäure-anil $C_{12}H_{11}O_2N$ = $H_2C\cdot C(CH_3):CH$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ *(S. 412)*. *B.* Aus höherschmelzender („cis-") und niedrigerschmelzender („trans-") β-Methyl-glutaconsäure [1]) und Anilin bei 150° (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 868; vgl. FICHTER, SCHWAB, *A.* **348**, 255). Beim Erhitzen von β-Methyl-glutaconsäure-monoanilid auf 150° (B., TH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (B., TH.). Löslich in Soda-Lösung (B., TH.).

3. ***2.5-Dioxo-3.4-dimethyl-Δ³-pyrrolin, Dimethylmaleinsäure-imid, Pyrocinchonimid*** $C_6H_7O_2N$ = $CH_3\cdot C$═$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot CO$ *(S. 412)*. *B.* Bei der Oxydation von 2.3.4-Trimethyl-pyrrol mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure (H. FISCHER, HAHN, *H.* **84**, 259). — F: 119—120° (H. F., H.), 118° (LEY, W. FISCHER, *B.* **46**, 329). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser und Alkohol: L., W. F.

Monoxim $C_6H_8O_2N_2$ = $CH_3\cdot C$═$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot C:N\cdot OH$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-pyrrol durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (H. FISCHER, HAHN, *H.* **84**, 258). — Krystalle. Färbt sich bei 200° braun, sintert bei 260°.

N-[4-Methoxy-phenyl]-pyrocinchonimid $C_{13}H_{13}O_3N = (CH_3)_2C_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Das Molekulargewicht der gelben und der farblosen Form ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (PIUTTI, *G.* **40** I, 549, 550). — *B.* Aus Pyrocinchonsäureanhydrid und p-Anisidin in siedendem Alkohol oder in kaltem Aceton (P., *G.* **40** I, 548, 550). — Krystallisiert aus Alkohol, Eisessig oder Benzol in gelben Prismen, aus Äther, Aceton oder verd. Essigsäure in farblosen Nadeln. Beide Formen schmelzen bei 139°; die farblose Form geht beim Schmelzen in die gelbe über.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-pyrocinchonimid $C_{14}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (P., *G.* **40** I, 552). — *B.* Aus Pyrocinchonsäureanhydrid und p-Phenetidin in siedendem Alkohol (P., *G.* **40** I, 551). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Eisessig). F: 117°. Wird aus der Lösung in Eisessig durch Wasser als farbloser Niederschlag vom Schmelzpunkt 116—117° gefällt.

4. Dioxo-Verbindungen $C_7H_9O_2N$.

1. ***2.6-Dioxo-3.4-dimethyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, β.γ-Dimethyl-glutaconsäure-imid*** $C_7H_9O_2N$ = $H_2C\cdot C(CH_3):C\cdot CH_3$ / OC—NH—CO ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-3.4-dimethyl-pyridin, S. 239.

β.γ-Dimethyl-glutaconsäure-anil $C_{13}H_{13}O_2N$ = H_2C—$C(CH_3)$=$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution der zugrundeliegenden Säure vgl. KON, WATSON, *Soc.* **1932**, 2, 5. — *B.* Aus 2-Methyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.3) („höherschmelzender α.β-Dimethyl-glutaconsäure") und 1 Mol Anilin bei 150° oder aus dem Monoanilid dieser Säure beim Erhitzen auf 150° (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2237). — Tafeln (aus Alkohol). F: 125° (TH., TH.). Neutralisiert 1 Mol Natronlauge (TH., TH.).

2. ***2.6-Dioxo-3.5-dimethyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, α.γ-Dimethyl-glutaconsäure-imid*** $C_7H_9O_2N$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH:C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot CO$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-3.5-dimethyl-pyridin.

[1]) Vgl. dazu Ergw. Bd. II, S. 307 Anm. 1; Bd. XI/XII, S. 212 Anm.

α.γ-Dimethyl-glutaconsäure-anil $C_{13}H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—CH{=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Kochen von höherschmelzender α.γ-Dimethyl-glutaconsäure (Ergw. Bd. II, S. 314) mit überschüssigem Anilin (TH., TH., *Soc.* **99**, 2238). Aus α.γ-Dimethyl-glutaconsäure-monoanilid beim Erhitzen auf 150° (TH., TH., *Soc.* **99**, 2239). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 112°. Neutralisiert 1 Mol Natronlauge. — Geht beim Aufbewahren der mit Natronlauge neutralisierten Lösung in die höherschmelzende Form (s. u.) über; beim Erwärmen der mit Natronlauge neutralisierten Lösung erhält man α.γ-Dimethyl-glutaconsäure-monoanilid.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° unter Rotfärbung (TH., TH., *Soc.* **99**, 2239). Schwer löslich in Alkohol.

3. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-äthyl-Δ³-pyrrolin, Methyläthylmaleinsäure-imid*** $C_7H_9O_2N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C{=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 413). B.* Bei der Oxydation von 3-Methyl-4-äthyl-pyrrol mit Chromschwefelsäure (PILOTY, STOCK, *A.* **392**, 235; H. FISCHER, EISMAYER, *B.* **47**, 1826) und von 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (H. F., RÖSE, *H.* **82**, 404). Durch Verseifung der Monoxime (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (P., QUITMANN, *B.* **42**, 4699; P., ST., *A.* **392**, 238, 240; KNORR, HESS, *B.* **44**, 2766; WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 206). Bei der Oxydation verschiedener Chlorophyll-Abkömmlinge (Phylloporphyrin, Pyrroporphyrin, Rhodophyllin, Rhodoporphyrin, Phytochlorin) mit Bleidioxyd und Schwefelsäure, Chromschwefelsäure, Chromsäure in Eisessig oder CAROscher Säure (W., A., *A.* **373**, 229, 231, 233, 237). Aus Hämin durch Erhitzen mit Kaliummethylat-Lösung auf 190° unter Druck oder durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium und Oxydation der entstandenen Produkte mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (H. F., R., *H.* **87**, 44; H. F., HAHN, *H.* **91**, 181). Entsteht ferner bei der Oxydation verschiedener Umwandlungsprodukte des Hämins, z. B. bei der Oxydation von Mesoporphyrin mit Chromschwefelsäure (KÜSTER, *B.* **45**, 1945; *H.* **82**, 470) oder mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure (H. F., MEYER-BETZ, *H.* **82**, 103), von Porphyrinogen mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (H. F., BARTHOLOMÄUS, *B.* **46**, 514), von Phonoporphyrin mit Chromschwefelsäure (P., FINK, *B.* **46**, 2025) und von Hämatopyrrolidinsäure mit Chromschwefelsäure (P., THANNHAUSER, *A.* **390**, 209). Aus Bilirubin durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und nachfolgende Oxydation mit Natriumnitrit und Salzsäure (H. F., R., *H.* **82**, 401) oder durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in alkal. Lösung und nachfolgende Oxydation mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (H. F., HAHN, *H.* **91**, 183). Entsteht ferner bei der Oxydation einiger Umwandlungsprodukte des Bilirubins, z. B. bei der Oxydation von Hemibilirubin mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure (H. F., P. MEYER, *H.* **75**, 348), von Mesobilirubin mit Natriumnitrit und Eisessig (H. F., *Z. Biol.* **65**, 169) und von Bilinsäure mit Chromschwefelsäure (P., TH., *A.* **390**, 205). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub im Kohlendioxyd-Strom 3-Methyl-4-äthyl-pyrro (GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, *H.* **81**, 88; *B.* **47**, 2159).

5(oder 2)-Oxo-2(oder 5)-oximino-3-methyl-4-äthyl-Δ³-pyrrolin, [Methyläthylmaleinsäure-imid]-monoxim $C_7H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C{=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot C{:}N\cdot OH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C{=}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot N{:}C\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$.

a) Präparat aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol (S. 46) durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 206; PILOTY, STOCK, *A.* **392**, 238). — Krystalle (aus Wasser). F: 221—222° (korr.) (W., A.), 221,5° (P., ST.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W., A.), sehr leicht in Alkohol (P., ST.). Gibt mit dem Präparat aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol Schmelzpunkts-Depression (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1982). — Liefert bei der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren Methyläthylmaleinsäure-imid (W., A.; P., ST.).

b) Präparat aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (S. 47) durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (PILOTY, *A.* **366**, 254; P., QUITMANN, *B.* **42**, 4699; P., STOCK, *A.* **392**, 225, 240; WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385**, 211; *B.* **44**, 3709; KNORR, HESS, *B.* **44**, 2766; H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1982). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 215° (F., B.; P., ST.), 215—216° (W., A., *B.* **44**, 3709). Gibt mit dem Präparat aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol Schmelzpunkts-Depression (F., B.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Methyläthylmaleinsäure-imid (P., QU.; P., ST.; K., H.).

c) Präparat aus 3-Methyl-4-äthyl-pyrrol. *B.* Aus 3-Methyl-4-äthyl-pyrrol und Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (PILOTY, STOCK, *A.* **392**, 234). — Blättchen (aus Wasser). F: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, ziemlich schwer in Wasser.

4. ***[1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)]-imid, Caronsäure-imid*** $C_7H_9O_2N = (CH_3)_2C\langle\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\\ CH\cdot CO\end{smallmatrix}\rangle NH$.

[1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)]-anil, Caronsäureanil $C_{13}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C\langle\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\\ CH\cdot CO\end{smallmatrix}\rangle N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Caronsäure-monoanilid auf 180—190° (LOCQUIN, *Bl.* [4] **15**, 750). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (auf Quecksilber) Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, löslich in Benzol und siedendem Alkohol.

5. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{11}O_2N$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-3-äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, β-Methyl-γ-äthyl-glutaconsäure-imid*** $C_8H_{11}O_2N = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot C(CH_3):C\cdot C_2H_5\\ OC—NH—CO\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin, S. 239.

β-Methyl-γ-äthyl-glutaconsäure-anil $C_{14}H_{15}O_2N = \begin{smallmatrix}H_2C—C(CH_3)=C\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution der zugrunde liegenden Säure vgl. KON, WATSON, *Soc.* **1932**, 4, 10. — *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-penten-(2)-dicarbonsäure-(1.3) („höherschmelzende β-Methyl-α-äthyl-glutaconsäure") mit ca. 1 Mol Anilin auf 150° oder aus dem Monoanilid dieser Säure beim Erhitzen auf 150° (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1570). — Nadeln (aus Äther). F: 95°; leicht löslich in Benzol; leicht löslich in Alkalien; neutralisiert 1 Mol Natronlauge (B., TH.).

2. ***2.6-Dioxo-3-methyl-5-äthyl-1.2.5.6 (oder 1.2.3.6)-tetrahydro-pyridin, γ(oder α)-Methyl-α(oder γ)-äthyl-glutaconsäure-imid*** I. $\begin{smallmatrix}C_2H_5\cdot HC\cdot CH:C\cdot CH_3\\ OC\cdot NR\cdot CO\end{smallmatrix}$ II. $\begin{smallmatrix}C_2H_5\cdot C:CH\cdot CH\cdot CH_3\\ OC\cdot NR\cdot CO\end{smallmatrix}$ $C_8H_{11}O_2N$, Formel I oder II (R = H) ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-3-methyl-5-äthyl-pyridin.

γ(oder α)-Methyl-α(oder γ)-äthyl-glutaconsäure-anil $C_{14}H_{15}O_2N$, Formel I oder II (R = C_6H_5) bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von α(oder γ)-Methyl-γ(oder α)-äthyl-glutaconsäure mit überschüssigem Anilin (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2208). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92°.

3. ***2.6-Dioxo-3.4.5-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, α.β.γ-Trimethyl-glutaconsäure-imid*** $C_8H_{11}O_2N = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3):C\cdot CH_3\\ OC—NH—CO\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-3.4.5-trimethyl-pyridin.

α.β.γ-Trimethyl-glutaconsäure-anil $C_{14}H_{15}O_2N = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3):C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Form.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Erhitzen von α.β.γ-Trimethyl-glutaconsäure mit 1 Mol Anilin auf 150° (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2241). Aus α.β.γ-Trimethyl-glutaconsäure-monoanilid beim Erhitzen auf 150° (TH., TH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°. Neutralisiert in wäßrig-alkoholischer Lösung 1 Mol Natronlauge. — Gibt beim Erwärmen der mit Alkali neutralisierten wäßrig-alkoholischen Lösung und nachfolgenden Ansäuern α.β.γ-Trimethyl-glutaconsäure-monoanilid, beim Auflösen in überschüssiger kalter Alkalilauge und allmählichen Neutralisieren außer dieser Verbindung geringere Mengen der höherschmelzenden Form (s. u.).

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (TH., TH., *Soc.* **99**, 2241).

4. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-propyl-Δ³-pyrrolin, Methylpropylmaleinsäure-imid*** $C_8H_{11}O_2N = \begin{smallmatrix}C_2H_5\cdot CH_2\cdot C=\!=C\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{smallmatrix}$ *(S. 415).* Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im Kohlendioxyd-Strom 3-Methyl-4-propyl-pyrrol (GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, *H.* **81**, 87; vgl. *B.* **45**, 455).

5. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2)-imid, Hexahydrophthalsäure-imid, Hexahydrophthalimid*** $C_8H_{11}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \end{matrix} > NH$. *B.* Durch Reduktion von Phthalimid mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 774). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 132° (unkorr.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

6. ***1-Methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid*** $C_8H_{11}O_2N = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH\cdot CO \\ CH\cdot CO \end{matrix} > NH$. *B.* Beim Erhitzen von [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid (S. 599) auf 100—140° (GHIGLIENO, *C.* **1910** II, 807). — Nadeln. F: 61—63°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther.

6. 2.6-Dioxo-4.4-tetramethylen-piperidin, Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-imid

$C_9H_{13}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CO \end{matrix} > NH$. *B.* Aus Cyclopentan-dimalonsäure-(1.1)-monoamid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 700). — Tafeln (aus Wasser). F: 153°.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{15}O_2N$.

1. ***2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin, Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid*** $C_{10}H_{15}O_2N = H_2C < \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CO \end{matrix} > NH$. *B.* Aus 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3369) beim Erhitzen auf 180° (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 445). — Nadeln (aus Benzol). F: 168°. Sehr schwer löslich in Äther und Wasser. — $AgC_{10}H_{14}O_2N$. Krystallinischer Niederschlag.

2. ***1.1.4-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4)-imid, Isofenchocamphersäureimid, Fenchocamphersäureimid*** $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} H_2C - C(CH_3) - CO \\ | \quad\quad CH_2 \quad\quad NH \\ (CH_3)_2C - CH - CO \end{matrix}$$

a) Imid der l-cis-Isofenchocamphersäure. *B.* Aus dem neutralen Ammoniumsalz der l-cis-Isofenchocamphersäure (Ergw. Bd. IX, S. 335) beim Erhitzen im Rohr auf 190—200° (SANDELIN, *A.* **396**, 305). — Schuppen (aus Wasser). F: 120—121°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther und Alkohol. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda-Lösung. $[\alpha]_D^{18}$: +12,7° (Alkohol; p = 10).

b) Imid der d-cis-Isofenchocamphersäure. *B.* Aus dem neutralen Ammoniumsalz der d-cis-Isofenchocamphersäure (Ergw. Bd. IX, S. 336) beim Erhitzen im Rohr auf 200° (S., *A.* **396**, 313). — Schuppen (aus Wasser). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Löslich in Alkalilaugen, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen. $[\alpha]_D^{18}$: —12,7° (Alkohol; p = 10).

c) Imid der dl-cis-Isofenchocamphersäure. *B.* Aus dem neutralen Ammoniumsalz der dl-cis-Isofenchocamphersäure (Ergw. Bd. IX, S. 336) beim Erhitzen im Rohr auf 180—190° (S., *A.* **396**, 318). — Schuppen (aus Wasser). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Löslich in Alkalilaugen.

3. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-imid, Camphersäureimid*** $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} H_2C - C(CH_3) - CO \\ | \quad C(CH_3)_2 \quad NH \\ H_2C - CH - CO \end{matrix}$$

a) ***Aktives Camphersäureimid, [d-Camphersäure]-imid*** $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_{14} < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH$ *(S. 416)*. *B.* Aus α- oder β-Isonitrosoepicampher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 325, 326) bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2211, 2212; *J. pr.* [2] **89**, 242). Aus [d-Camphersäure]-diamid (Ergw. Bd. IX, S. 330) und aus [l-Isocamphersäure]-diamid (Ergw. Bd. IX, S. 334) bei der trocknen Destillation oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (BREDT, *B.* **45**, 1422). — *Darst.* Man erhitzt Camphersäure zum gelinden Sieden, leitet einen raschen Ammoniak-Strom ein, bis kein Wasserdampf mehr entweicht, und destilliert das Reaktionsprodukt zweimal im Ammoniak-Strom (EVANS, *Soc.* **97**, 2237). — Monoklin (JERUSALEM, *Soc.* **101**, 1270). — Gibt mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in Ligroin im Rohr bei 120—125° [3-Chlor-d-camphersäure]-imid und ein flüssiges Produkt, das beim Auflösen in Wasser ebenfalls

in [3-Chlor-d-camphersäure]-imid übergeht (MANNESSIER, *G.* **44** I, 699; vgl. BREDT, IWANOW, *B.* **58** [1925], 58). — $NaC_{10}H_{14}O_2N$. *B.* Aus Camphersäureimid und alkoh. Natriumäthylat-Lösung in Benzol (E., *Soc.* **97**, 2241). Flockig. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Säuren zersetzt.

[d-Camphersäure]-methylimid $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot CH_3$ *(S. 417)*. *B.* Aus [d-Camphersäure]-imid und Methyljodid in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (EVANS, *Soc.* **97**, 2239). — F: 46°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Zeigt in Benzol-Lösung keine wahrnehmbare Drehung.

[d-Camphersäure]-äthylimid $C_{12}H_{19}O_2N = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot C_2H_5$ *(S. 417)*. *B.* Aus [d-Camphersäure]-imid und Äthyljodid in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (E., *Soc.* **97**, 2240). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51—52°. Zeigt in Benzol-Lösung keine wahrnehmbare Drehung.

[d-Camphersäure]-propylimid $C_{13}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [d-Camphersäure]-α-propylamid durch Kochen mit Acetylchlorid in Eisessig (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415). — Prismen. F: 40—41°. $[\alpha]_D^{20}$: +10,9° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-butylimid $C_{14}H_{23}O_2N = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (W., *Soc.* **97**, 415). — Krystalle. F: 61—62°. $[\alpha]_D^{20}$: +12,8° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-n-amylimid $C_{15}H_{25}O_2N = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (W., *Soc.* **97**, 415). — Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +7,7° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-n-hexylimid $C_{16}H_{27}O_2N = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (W., *Soc.* **97**, 415). — Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +10,8° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-allylimid $C_{13}H_{19}O_2N = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ *(S. 418)*. $[\alpha]_D^{20}$: +8,0° (Aceton; c = 1,5—3) (W., *Soc.* **97**, 408).

[d-Camphersäure]-[2-chlor-anil], N-[2-Chlor-phenyl]-[d-camphersäure-imid] $C_{16}H_{18}O_2NCl = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog [d-Camphersäure]-propylimid (W., *Soc.* **97**, 415). — Prismen. F: 125—126°. $[\alpha]_D^{20}$: +14,1° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-[3-chlor-anil], N-[3-Chlor-phenyl]-[d-camphersäure-imid] $C_{16}H_{18}O_2NCl = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog [d-Camphersäure]-propylimid (W., *Soc.* **97**, 415). — Nadeln. F: 172—173°. $[\alpha]_D^{20}$: +16,2° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-[4-chlor-anil], N-[4-Chlor-phenyl]-[d-camphersäure-imid] $C_{16}H_{18}O_2NCl = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog [d-Camphersäure]-propylimid (W., *Soc.* **97**, 415). — Prismen. F: 162—163°. $[\alpha]_D^{20}$: +16,2° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-[2-brom-anil] $C_{16}H_{18}O_2NBr = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog [d-Camphersäure]-propylimid (W., *Soc.* **97**, 415). — Prismen. F: 139—140°. $[\alpha]_D^{20}$: +13,3° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-[3-brom-anil] $C_{16}H_{18}O_2NBr = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog [d-Camphersäure]-propylimid (W., *Soc.* **97**, 415). — Nadeln. F: 184—185°. $[\alpha]_D^{20}$: +15,4° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-[3-nitro-anil] $C_{16}H_{18}O_4N_2 = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog [d-Camphersäure]-propylimid (W., *Soc.* **97**, 415). — Prismen. F: 146—147°. $[\alpha]_D^{20}$: +1,7° (Aceton; c = 1,5—3)

[d-Camphersäure]-o-tolylimid $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [d-Camphersäure]-α-o-toluidid durch Kochen mit Acetylchlorid in Eisessig (W., *Soc.* **97**, 415; vgl. SINGH, PURI, *Soc.* **1926**, 507). Durch Erhitzen von [d-Camphersäure]-anhydrid mit 1 Mol o-Toluidin und etwas wasserfreiem Natriumsulfat auf 215—230° (S., P.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105—106° (S., P.). $[\alpha]_D^{18}$: +19,7° (Alkohol; c = 0,8); $[\alpha]_D^{17}$: +20,6° (Methanol; c = 0,7), +17,5° (Aceton; c = 0,66) (S., P.); $[\alpha]_D^{20}$: +15,7° (Aceton; c = 1,5—3) (W.).

[d-Camphersäure]-m-tolylimid $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [d-Camphersäure]-α-m-toluidid durch Kochen mit Acetylchlorid in Eisessig (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415). — Blättchen. F: 117—118°. $[\alpha]_D^{20}$: +17,6° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-p-tolylimid $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(vgl. S. 418).* Zur Konstitution vgl. WOOTTON, *Soc.* **97**, 415; SINGH, PURI, *Soc.* **1926**, 506. — *B.* Durch Erhitzen von [d-Camphersäure]-α-p-toluidid mit Acetylchlorid in Eisessig (W.; vgl. ABATI, DE NOTARIS, *G.* **39** II, 232). Aus [d-Camphersäure]-anhydrid und 1 Mol p-Toluidin in Gegenwart von entwässertem Natriumsulfat bei 215—230° (S., P.). — Prismen. F: 127—128° (W.; S., P.), 131° (A., DE N.). $[\alpha]_D^{?}$: +15,5° (Alkohol; c = 1); $[\alpha]_D^{18}$: +17,6° (Methanol; c = 0,8), +18,2° (Aceton; c = 0,8) (S., P.); $[\alpha]_D^{20}$: +12,7° (Aceton; c = 1,5—3) (W., *Soc.* **97**, 408), +16,7° (Alkohol; c = 1,3) (A., DE N.).

S. 418, Z. 14 v. u. statt „$C_8H_{14}<{CO \atop CO}>C_6H_4\cdot CH_3$" lies „$C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$".

[d-Camphersäure]-benzylimid $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 418).* *B.* Aus [d-Camphersäure]-imid beim Erwärmen mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (EVANS, *Soc.* **97**, 2240). — Prismen (aus Essigester). Tetragonal (JERUSALEM, *Soc.* **101**, 1271). F: 60—62° (E.).

[d-Camphersäure]-[4-nitro-benzylimid] $C_{17}H_{20}O_4N_2 = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (EVANS, *Soc.* **97**, 2241). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (JERUSALEM, *Soc.* **101**, 1271; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 445). F: 133° (E.). $[\alpha]_D$: +12,3° (Aceton; c = 3), +2,8° (Benzol; c = 4) (E.).

[d-Camphersäure]-α-naphthylimid $C_{20}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog [d-Camphersäure]-propylimid (S. 343) (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415). — Prismen. F: 211—212°. $[\alpha]_D^{20}$: +26,3° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-β-naphthylimid $C_{20}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog [d-Camphersäure]-propylimid (S. 343) (W., *Soc.* **97**, 415). — Nadeln. F: 167—168°. $[\alpha]_D^{20}$: +18,0° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-[4-oxy-anil] $C_{16}H_{19}O_3N = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus [d-Camphersäure]-dichlorid und 4-Amino-phenol in wasserfreiem Aceton, erst in der Kälte, dann bei Siedetemperatur (PIUTTI, *G.* **40** I, 561). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. Löslich in Aceton, Benzol und Essigester, schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +5,5° (Alkohol; $^1/_2$-molare Lösung).

[d-Camphersäure]-[4-methoxy-anil] $C_{17}H_{21}O_3N = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [d-Camphersäure]-anhydrid und p-Anisidin bei 200° (P., *G.* **40** I, 562). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. Löslich in Alkohol und Äther.

[d-Camphersäure]-[4-äthoxy-anil] $C_{18}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 418).* *B.* Aus [d-Camphersäure]-dichlorid und p-Phenetidin in Benzol oder aus [d-Camphersäure]-anhydrid und p-Phenetidin bei 200° (P., *G.* **40** I, 562). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

[d-Camphersäure]-bromimid $C_{10}H_{14}O_2NBr = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>NBr$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die Natriumverbindung des [d-Camphersäure]-imids in kalter wäßriger Lösung (EVANS, *Soc.* **97**, 2238). — Krystalle (aus Benzol). F: 154°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol und Benzol. $[\alpha]_D^{15}$: +12,0° (Benzol; c = 2), +13,6° (Chloroform; c = 1,6). — Macht aus Jodwasserstoffsäure Jod frei.

[d-Camphersäure]-jodimid $C_{10}H_{14}O_2NI = C_8H_{14}<{CO \atop CO}>NI$. *B.* Aus der Natriumverbindung des [d-Camphersäure]-imids durch Einw. von 1 Mol Jod und 1 Mol Brom bei Gegenwart von Natriumbromid in wäßr. Lösung (E., *Soc.* **97**, 2239). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 207° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Äther, schwerer in Alkohol und Benzol. $[\alpha]_D$: +16,0° (Benzol; c = 1,6). — Zersetzt sich in Chloroform-Lösung rasch unter Violettfärbung. Macht aus Jodwasserstoffsäure Jod frei.

[3-Chlor-d-camphersäure]-imid $C_{10}H_{14}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-[d-camphersäure]-α-nitril bei längerem Erhitzen auf 200° oder beim Behandeln mit heißer Salzsäure (SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 1551). Beim Erhitzen von [d-Camphersäure]-imid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in Ligroin im Rohr auf 120—125°; entsteht ferner beim Eintragen des bei dieser Reaktion erhaltenen flüssigen Produkts in Wasser (MANNESSIER, *G.* **44** I, 699; vgl. BREDT, IWANOW, *B.* **58** [1925], 58). — Schuppen (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 292—293° (M.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Äther und Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen, durch Säuren unverändert fällbar (M.). — $AgC_{10}H_{13}O_2NCl$ (M.).

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ NH / $H_2C—CCl——CO$

[3-Chlor-d-camphersäure]-methylimid $C_{11}H_{16}O_2NCl = C_8H_{13}Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot CH_3$. *B.* Aus [3-Chlor-d-camphersäure]-imid und Methyljodid in siedender verdünnter Kalilauge (MANNESSIER, *G.* **44** I, 701). — Prismen (aus Benzol). F: 146—147°. Löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Essigester, schwerer in Petroläther und Wasser.

N-Acetyl-[3-chlor-(d-camphersäure)-imid] $C_{12}H_{16}O_3NCl = C_8H_{13}Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von [3-Chlor-d-camphersäure]-imid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (M., *G.* **44** I, 702). — Nadeln (aus Benzol). F: 160°. — Spaltet beim Kochen mit Alkohol Essigsäure ab.

[3-Chlor-d-camphersäure]-bromimid $C_{10}H_{13}O_2NClBr = C_8H_{13}Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NBr$. *B.* Durch Zufügen von Bromwasser zu einer Lösung von [3-Chlor-d-camphersäure]-imid in alkoh. Natronlauge (M., *G.* **44** I, 703). — Nadeln (aus Benzol). F: 172—174°. Unbeständig.

[Dithio-d-camphersäure]-imid $C_{10}H_{15}NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von [d-Camphersäure]-imid mit Phosphorpentasulfid bis auf 220° (ODDO, MANNESSIER, *G.* **40** I, 46). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen mit orangegelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, unlöslich in konz. Salzsäure. Kryoskopisches Verhalten in konz. Schwefelsäure: O., M. $[\alpha]_D$: +63,3° (Methanol; c = 0,8). — Gibt bei Einw. von alkal. Permanganat-Lösung oder beim Erhitzen mit Schwefelammonium-Lösung im Rohr auf 180° bis 190° Camphersäureimid. Gibt beim Kochen mit Alkalilaugen oder beim Erhitzen mit festem Natriumhydrosulfid auf 200° Camphersäure. — $AgC_{10}H_{14}NS_2$. Bräunlichgelb. — $Pb(C_{10}H_{14}NS_2)_2$. Gelb.

$H_2C—C(CH_3)—CS$ / $C(CH_3)_2$ NH / $H_2C—CH——CS$

N-Benzoyl-[dithio-d-camphersäure-imid] $C_{17}H_{19}ONS_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CS}{CS}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von [Dithio-d-camphersäure]-imid mit Äthylmagnesiumjodid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid in siedendem Äther (O., M., *G.* **40** I, 49). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin und Aceton, schwer in Alkohol.

[3-Chlor-dithio-d-camphersäure]-imid $C_{10}H_{14}NClS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von [3-Chlor-d-camphersäure]-imid mit Phosphorpentasulfid auf 200—220° (MANNESSIER, *G.* **44** I, 704). — Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 179,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rosa Farbe, in heißen Alkalicarbonat-Lösungen mit orangegelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Camphidin (*Hptw. Bd. XX, S. 159*).

$H_2C—C(CH_3)—CS$ / $C(CH_3)_2$ NH / $H_2C—CCl——CS$

b) ***Inaktives Camphersäureimid, dl-Camphersäure-imid*** $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NH$ (*S. 423*). Stimmt krystallographisch mit [d-Camphersäure]-imid (S. 342) überein (JERUSALEM, *Soc.* **101**, 1270).

8. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{17}O_2N$.

1. ***2.6-Dioxo-4.4-[β-methyl-pentamethylen]-piperidin, 3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid*** $C_{11}H_{17}O_2N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2——CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>NH$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf die Verbindung der Formel I (Syst. No. 3630) (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1598). — Nadeln (aus Äther). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

I. $OC—CH————————C{:}NH$ / HN $C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2——CH_2}>CH_2$ NH / $HN{:}C—CH————————CO$

2. ***2.6-Dioxo-4-[γ-methyl-pentamethylen]-piperidin, 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid*** $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C{<}{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CO}{>}NH$.
B. Neben 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) bei der Einw. von siedender starker Schwefelsäure auf 2-Oxo-6-imino-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (S. 602), auf das Amidnitril und das Dinitril der 2.6-Dioxo-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) (S. 602) und auf die Verbindungen der Formeln II und III (Syst. No. 3630) (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1595). — Prismen (aus Äther). F: 162°. Löslich in Benzol und Alkohol. — $AgC_{11}H_{16}O_2N$. Krystallpulver.

II. OC—CH——CO; HN C<$CH_2 \cdot CH_2$/$CH_2 \cdot CH_2$>CH·CH_3 NH; OC—CH——CO   III. OC—CH——C:NH; HN C<$CH_2 \cdot CH_2$/$CH_2 \cdot CH_2$>CH·CH_3 NH; HN:C—CH——CO

3. ***1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-imid, [3-Methyl-camphersäure]-imid*** $C_{11}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NAMETKIN, BRÜSSOWA, *A.* **459** [1927], 152; Ж. **60** [1928], 274; BREDT-SAVELSBERG, BUCHKREMER, *B.* **64** [1931], 600. — F: 256° (BREDT, *J. pr.* [2] **98**, 101).

H_2C—$C(CH_3)$—CO; $C(CH_3)_2$ NH; H_2C—$C(CH_3)$—CO

3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1. 2.5-Diformyl-pyrrol, Pyrrol-dialdehyd-(2.5) $C_6H_5O_2N$ = HC——CH; OHC·C·NH·C·CHO.

3.4-Dichlor-pyrrol-dialdehyd-(2.5) $C_6H_3O_2NCl_2$ = ClC——CCl; OHC·C·NH·C·CHO. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol bei Einw. von 2 Mol Sulfurylchlorid in kaltem Äther und längerem Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **19** II, 646). — Nadeln (aus Benzol). F: 228° (Zers.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Gibt mit Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag. Liefert bei Behandlung mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure ein bei 265° schmelzendes, mit 4-Nitro-phenylhydrazin ein bei 237° schmelzendes Produkt.

2. Dioxo-Verbindungen $C_8H_9O_2N$.

1. ***2.5-Diacetyl-pyrrol*** $C_8H_9O_2N$ = HC——CH; CH_3·CO·C·NH·C·CO·CH_3.

1-Methyl-2.5-diacetyl-pyrrol $C_9H_{11}O_2N$ = HC——CH; CH_3·CO·C·N(CH_3)·C·CO·CH_3 (S. 424).
B. Aus 2.5-Diacetyl-pyrrol und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **46**, 2507). — F: 134—135° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei aufeinanderfolgender Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung und mit Wasserstoffperoxyd in heißem Wasser 1-Methyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5).

2. ***5-Oxo-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrolenin*** $C_8H_9O_2N$ = CH_3·C══C·CO·CH_3; OC·N:C·CH_3.

5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrolenin bezw. **[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol]** $C_{14}H_{15}O_4N_3S$ = CH_3·C══C·CO·CH_3; $HO_3S \cdot C_6H_4$·NH·N:C·N:C·CH_3 bezw. CH_3·C——C·CO·CH_3; $HO_3S \cdot C_6H_4$·N:N·C·NH·C·CH_3. *B.* Durch Umsetzung von in Alkohol gelöstem 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **76**, 480). — Rotglänzende Nadeln (aus der Lösung in verd. Natronlauge durch verd. Salzsäure gefällt). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. *Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-imid, Δ^1-Tetrahydrophthalsäure-imid* $C_8H_9O_2N$, Formel I.

Δ^1-**Tetrahydrophthalsäure-[4-methoxy-anil]** $C_{15}H_{15}O_3N$, Formel II *(S. 425)*. Nach Kuhara, Komatsu (*C.* **1911** I, 1509) entspricht die farblose Modifikation der Formel II,

$$\text{I. } \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO \end{matrix} > NH \qquad \text{II. } \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO \end{matrix} > N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \qquad \text{III. } \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot C{=}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO \end{matrix} > O$$

während die gelbe Modifikation als N-[4-Methoxy-phenyl]-[Δ^1-tetrahydrophthalsäure-isoimid] $C_{15}H_{15}O_3N$ (Formel III) aufzufassen ist.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{13}O_2N$.

1. *2.4-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyrrol* $C_{10}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 426)*. Gibt mit überschüssigem Furfurol in alkoh. Natronlauge 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-furfurylidenacetyl-pyrrol (Finzi, Vecchi, *G.* **47** II, 18).

2. *1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid* $C_{10}H_{13}O_2N = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C<\begin{matrix} CH\cdot CO \\ CH\cdot CO \end{matrix}>NH$.

1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-anil $C_{16}H_{17}O_2N = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C<\begin{matrix} CH\cdot CO \\ CH\cdot CO \end{matrix}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus cis-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-monoanilid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Beesley, Ingold, Thorpe, *Soc.* **107**, 1098). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119°.

4. 2.4.6-Trimethyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-pyridin, 3.5-Diacetyl-1.4-dihydro-kollidin $C_{12}H_{17}O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C \text{—} NH \text{—} C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-pyridin, 4^1-Chlor-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-kollidin $C_{12}H_{16}O_2NCl = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CH(CH_2Cl)\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C \text{——} NH \text{——} C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Acetylacetonimid und $\alpha.\beta$-Dichlor-diäthyläther in Äther (Benary, *B.* **51**, 575). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Benzol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

2.4.6-Trimethyl-3.5-diacetyl-pyridin, 3.5-Diacetyl-kollidin $C_{12}H_{15}O_2N$, Formel IV.

2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-3.5-diacetyl-pyridin, 4^1-Chlor-3.5-diacetyl-kollidin $C_{12}H_{14}O_2NCl$, Formel V. *B.* Aus 4^1-Chlor-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-kollidin durch

IV. (Pyridinring: 4-CH_3; 3,5-$CO\cdot CH_3$; 2,6-CH_3) V. (Pyridinring: 4-CH_2Cl; 3,5-$CO\cdot CH_3$; 2,6-CH_3) VI. (Pyridinring: 3-$CO\cdot CH_3$; 2,6-CH_3; 4-H_2C—N=C(CH_3)-5)

Einw. von konz. Salpetersäure (Benary, *B.* **51**, 575). — Nadeln (aus Methanol). F: 76—77°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, Benzol, Eisessig und Petroläther. Leicht löslich in Salzsäure. — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 50—60° die Verbindung der Formel VI (Syst. No. 3568).

2.6-Dimethyl-4-jodmethyl-3.5-diacetyl-pyridin, 4^1-Jod-3.5-diacetyl-kollidin $C_{12}H_{14}O_2NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4^1-Chlor-3.5-diacetyl-kollidin und Natriumjodid in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur (B., *B.* **51**, 576). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116—118°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Petroläther.

(Pyridinring: 4-CH_2I; 3,5-$CO\cdot CH_3$; 2,6-CH_3)

5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_8H_5O_2N$.

1. ***2.3-Dioxo-indolin*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-indolenin*** $C_8H_5O_2N = C_6H_4<^{CO}_{NH}>CO$ bezw. $C_6H_4<^{CO}_{N}>C\cdot OH$, ***Isatin*** *(S. 432).*

Desmotropie.

Bei der Reduktion von N.N'-Bis-[β-naphthylhydrazino]-indigo mit Zinkstaub und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Isatin in der Oxy-oxo-indolenin-Form; die Reaktions-Lösung liefert nach Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren des ausgeschiedenen β-Naphthylamins mit Phenylhydrazin Isatin-α-phenylhydrazon (2-Benzolazo-indoxyl, Syst. No. 3448); beim Erwärmen der Reaktions-Lösung auf dem Wasserbad lagert sich Oxy-oxo-indolenin in Dioxo-indolin um, sodaß man bei nachfolgendem Zufügen von Phenylhydrazin in der Wärme Isatin-β-phenylhydrazon (S. 348) erhält (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 534, 541).

Bildung und Darstellung.

B. Aus [2-Nitro-α-oxy-benzyl]-aceton durch Einw. von alkal. Permanganat-Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 281052; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 253). Durch Erwärmen von Oximinoessigsäureanilid mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239; GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; *C.* **1920** IV, 223; *Frdl.* **13**, 450). Bei der Oxydation von salzsaurem 3-Amino-2.4-dioxy-chinolin mit Ferrichlorid in warmer wäßriger Lösung (H. F., D. R. P. 292394; *C.* **1916** II, 41; *Frdl.* **13**, 447). Bildung bei der Reduktion von N.N'-Bis-[β-naphthylhydrazino]-indigo s. oben. Aus Anthroxanaldehyd (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4279) bei Behandlung mit wäßr. Alkalien (HELLER, GRÜNTHAL, *C.* **1910** II, 975). — *Darst.* Man trägt 75 g Oximinoessigsäure-anilid unter Rühren in 600 g auf 50° erwärmte Schwefelsäure (D: 1,84) ein, wobei die Temperatur nicht über 60—70° steigen darf, erwärmt danach 10 Min. auf 80°, kühlt auf Zimmertemperatur ab und gießt auf zerkleinertes Eis; nach 1/2 Stde. filtriert man das ausgeschiedene Isatin ab, wäscht mit Wasser und reinigt durch Auflösen in warmer verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit verd. Salzsäure oder durch Umkrystallisieren aus Eisessig (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 321).

CHO
C
O
N

Chemisches Verhalten.

Isatin liefert bei der Oxydation mit Permanganat in siedender wäßriger Lösung 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (Formel I; Syst. No. 3598) (FRIEDLAENDER, ROSCHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1843; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 276808; *C.* **1914** II, 516; *Frdl.* **12**, 259). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Acetanhydrid O.N.O'.N'-Tetraacetyl-isatyd (Formel II; Syst. No. 3637) (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 933). Liefert bei der

I. CO N N C CO   II. [$C(O\cdot CO\cdot CH_3)$— $N(CO\cdot CH_3)$ CO]$_2$

Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Soda-Lösung oder in siedendem Wasser Dioxindol (KALB, *B.* **44**, 1464; MARSCHALK, *B.* **45**, 583). Isatin oxydiert Benzylamin bei Siedetemperatur und α-Amino-phenylessigsäure in siedendem Wasser zu Benzaldehyd (TRAUBE, *B.* **44**, 3147). Beim Chlorieren von Isatin in wäßr. Suspension in Gegenwart von Kaliumjodid oder beim Zufügen von Natriumhypochlorit-Lösung zu einer Suspension von Isatin in 10%iger Salzsäure erhält man 1.5-Dichlor-isatin (S. 358) (BAYER & Co., D. R. P. 255772; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 280). Isatin gibt mit 2 Atomen Brom in heißem Eisessig 5-Brom-isatin (BORSCHE, JACOBS, *B.* **47**, 360), mit 4 Atomen Brom in Schwefelsäure (D: 1,71) bei 40° 5.7-Dibrom-isatin (KALLE & Co., D. R. P. 245042; *C.* **1912** I, 1163; *Frdl.* **10**, 355). Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure: Höchster Farbw., D. R. P. 221529; *C.* **1910** I, 1856; *Frdl.* **10**, 520; vgl. RUPE, STÖCKLIN, *Helv.* **7** [1924], 566; R., KERSTEN, *Helv.* **9** [1926], 580; CALVERY, NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **47** [1925], 3059.

Isatin gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung N-Methyl-isatin (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKI, *B.* **44**, 3103; KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 789; **37**, 30; BORSCHE, JACOBS, *B.* **47**, 361). Kondensation von Isatin mit Resorcin in alkal. Lösung: Höchster Farbw., D. R. P. 290599; *C.* **1916** I, 644; *Frdl.* **12**, 265; vgl. a. Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 304674; *C.* **1918** I, 688; *Frdl.* **13**, 505. Liefert mit Diazomethan in Äther 2.3-Dioxy-chinolin (HELLER, *B.* **52**, 743; vgl. dazu ARNDT, EISTERT, ENDER, *B.* **62** [1929], 53). Bei der Umsetzung von

Isatin mit Cyclohexanon in alkal. Lösung (Borsche, *B.* **41**, 2207) entsteht neben 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) eine Verbindung $(C_6H_{10}O)_x$ (Prismen aus Äther; F: 159° bis 160°) (B., *A.* **377**, 106 Anm. 2). Isatin liefert beim Erhitzen mit Acetophenon und 20%igem wäßrigem Ammoniak unter Druck auf 130° 2-Phenyl-cinchoninsäureamid; reagiert analog mit Aceton (in der Siedehitze), Cyclohexanon, 4-Methyl-desoxybenzoin und 4-Methoxy-desoxybenzoin (Bayer & Co., D. R. P. 290703; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 724). Behandelt man Isatin und Acetophenon in der Kälte mit starkem wäßrigem Ammoniak, so erhält man eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_2N$ (F: 152—153°; leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol; wird durch Alkali unter Bildung von Acetophenon zersetzt); analoge Verbindungen entstehen bei der Einw. von Isatin und kaltem wäßrigem Ammoniak auf 4-Methyl-acetophenon (Krystalle; F: 165—167°), Desoxybenzoin (gelbliches Pulver; F: 147°) und 3-Nitro-4-oxy-acetophenon (gelbe Krystalle; F: 191°; löslich in verd. Alkalien) (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 301591; *C.* **1918** I, 148; *Frdl.* **13**, 823). Isatin gibt mit Hydrindon in verd. Natronlauge 2.3(CH₂)-Benzylen-chinolin-carbonsäure-(4) (Formel III), mit Indandion-(1.3) in verd. Natronlauge 2.3(CO)-Benzoylen-chinolincarbonsäure-(4) (Formel IV) (Noelting, Herzbaum, *B.* **44**, 2587). Gibt mit 1-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupfersalzen und Natriumacetat in Nitrobenzol bei 180° N-[Anthrachinonyl-(1)]-isatin, bei Siedetemperatur 3.4-Phthalyl-acridon (Formel V; Syst. No. 3237) (B. & Co.,

III. [Strukturformel: CO_2H, CH_2, N]   IV. [Strukturformel: CO_2H, CO, N]   V. [Strukturformel: CO, NH, CO, CO]

D. R. P. 236407, 285771; *C.* **1911** II, 324; **1915** II, 510; *Frdl.* **10**, 632; **12**, 257). Reaktion mit Zinkstaub und Acetanhydrid s. S. 348. Das Silbersalz des Isatins gibt bei Einw. von Benzoylchlorid in Benzol auf dem Wasserbad α-Isatol (S. 350) (Heller, *B.* **49**, 2771). Isatin liefert beim Erhitzen mit Malonsäure in Eisessig auf 100—120° 2-Oxy-cinchoninsäure (Borsche, Jacobs, *B.* **47**, 358). Liefert mit 2-Mercapto-phenylessigsäure in Eisessig-Schwefelsäure [Thionaphthen-(3)]-[indol-(3)]-indigo (Formel VI; Syst. No. 4298) (Marschalk, *J. pr.* [2] **88**, 249). Gibt in siedendem verdünntem Alkohol mit 1 Mol p-Phenylendiamin Isatin-β-[4-amino-anil], mit weniger p-Phenylendiamin die Verbindung $C_{36}H_{25}O_3N_7$ (S. 353) (Binz, Hueter, *B.* **48**, 1038). Liefert mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin (Reitzenstein, Breuning, *A.* **372**, 277). Kondensation von Isatin mit 1.2-Diamino-anthrachinon, 1.2.4-Triamino-anthrachinon und 3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon: Bayer & Co., D. R. P. 251956; 252529; *C.* **1912** II, 1592, 1793; *Frdl.* **11**, 643, 654; mit 2-Hydrazino-phenol-sulfonsäure-(4) und deren 6-Nitro-Derivat: Leonhardt & Co., D. R. P. 258017; *C.* **1913** I, 1375; *Frdl.* **11**, 399. Isatin gibt mit Methylmagnesiumjodid 3-Methyl-dioxindol (Kohn, Ostersetzer, *M.* **32**, 911), mit Phenylmagnesiumbromid 3-Phenyl-dioxindol (K., *M.* **31**, 747).

[Strukturformel: C=C, NH, CO, OC, S]   [Strukturformel: CO_2N, S, N]   [Strukturformel: C(OH)·HC, NH, CO, OC, S]

VI. VII. VIII.

{Liefert mit 3-Oxy-thionaphthen .... [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo .... *Frdl.* **8**, 484)}; bei der Einw. von Isatin auf 3-Oxy-thionaphthen in heißer, ca. 17%iger Natronlauge erhält man [Thionaphtheno-3'.2':2.3-chinolin]-carbonsäure-(4) (Formel VII; Syst. No. 4314) und sehr geringe Mengen [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo (Noelting, Herzbaum *B.* **44**, 2586). Über ein Produkt, das aus Isatin und 3-Oxy-thionaphthen in siedendem Alkohol entsteht, vgl. Kalle & Co., D. R. P. 235625; *C.* **1911** II, 240; *Frdl.* **10**, 479. Isatin gibt mit 2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthen in siedendem Methanol oder Alkohol 3-[2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthenyl-(3)]-dioxindol (Formel VIII; Syst. No. 4300), in Eisessig + konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur [Thionaphthen-(3)]-[indol-(3)]-indigo (Formel VI; Syst. No. 4298) (Marschalk, *J. pr.* [2] **88**, 247). Liefert mit Chinaldin bei 160—170° 3-Chinaldyliden-oxindol (Syst. No. 3575) (Kohn, Klein, *M.* **33**, 936). Beim Kochen gleicher Teile Isatin und Pyrrocolin (S. 120) entsteht die Verbindung $C_{32}H_{22}O_3N_4$ (S. 350) (Scholtz, *B.* **45**, 1723). Isatin gibt mit Indoxyl in alkal. Lösung Chindolincarbonsäure (Formel IX; Syst. No. 3652) (BASF bei Noelting, Steuer, *B.* **43**, 3513).

IX. [Strukturformel: CO_2H, NH, N]   X. [Strukturformel: C=C—CO, NH, CO, S·CS·NH]

Einw. von Isatin in $NaHSO_3$-Lösung auf essigsaure Lösungen von Indoxyl und 5-Methyl-

indoxyl: Höchster Farbw., D. R. P. 254365; *C.* **1913** I, 133; *Frdl.* **11**, 301. Isatin liefert in alkal. Lösung mit 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-[4-carboxy-chinolyl-(2)]-pyrazolon-(5) (H. F., D. R. P. 270487; *C.* **1914** I, 1040; *Frdl.* **11**, 970). Gibt mit Rhodanin in heißem Eisessig [Indol-(3)]-[2-thion-thiazolin-(5)]-indigo (Formel X auf S. 349; Syst. No. 4575) (ANDREASCH, *M.* **38**, 138; vgl. GRÄNACHER, MAHAL, *Helv.* **6** [1923], 467, 471); reagiert analog mit 3-Phenyl-rhodanin, „Senfölessigsäure" und 4-Oxo-2-imino-thiazolidin (A.).

Salze des Isatins.

$2C_8H_5O_2N + HClO_4 + 2H_2O$. Fast farblose Prismen (HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* **43**, 1082). Schwer löslich in Benzol und Tetrachloräthan mit gelber Farbe; wird durch Wasser und Alkohol hydrolysiert. — $NaC_8H_4O_2N$. Beständigkeit in wäßrig-alkoholischer Natronlauge von verschiedenem Alkohol-Gehalt: HELLER, *B.* **50**, 1200. — $KC_8H_4O_2N$. Beständigkeit in wäßrig-alkoholischer Kalilauge von verschiedenem Alkohol-Gehalt: HE.

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Isatin.

α-Isatol $C_{24}H_{15}O_6N_3$ [1]). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt (HELLER, *B.* **49**, 2760; **53** [1920], 1545; H., KÖHLER, *B.* **56** [1923], 1598). Konstitution: H., *J. pr.* [2] **135** [1932], 224; s. a. G. HELLER, Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und Indophenin (AHRENS-HERZsche Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Neue Folge, Heft 5 [Stuttgart 1931], S. 140. — *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des Isatins in siedendem Benzol (H., *B.* **49**, 2771). — Rote Prismen (aus Methylal), Nadeln (aus Essigsäure). F: 194,5° (schwache Zersetzung) (H., *B.* **49**, 2772; **54** [1921], 2218). Löslich in 2000 Tln. Alkohol (H., *B.* **54**, 2219), sehr schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Eisessig mit roter Farbe, in Essigester mit gelber Farbe (H., *B.* **49**, 2772). Unlöslich in Mineralsäuren und in Soda-Lösung, schwer löslich in Ammoniak, leicht in verd. Natronlauge mit orangeroter Farbe (H., *B.* **49**, 2772). — Bei längerer Einw. von verd. Natronlauge in der Kälte oder beim Erhitzen der alkoh. Lösung bildet sich isatinsaures Natrium (H., *B.* **49**, 2772; vgl. H., *B.* **53**, 1545). α-Isatol reagiert nicht mit Natriumdisulfit, mit Natriumnitrit in Eisessig, mit Methyljodid bei 100°, mit Benzoylchlorid, mit Phenylhydrazin (H., *B.* **49**, 2773). Einw. von Diazomethan: H., *B.* **49**, 2773.

Verbindung $C_{32}H_{22}O_3N_4$. *B.* Beim Kochen gleicher Teile Isatin und Pyrrocolin (S. 120) in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **45**, 1723). — Tafeln. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. — Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft allmählich blau.

Funktionelle Derivate des Isatins.

Isatin-α-anil $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<{CO \atop NH}>C:N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form *(S. 439)*. *B.* Beim Erwärmen von Hydrocyancarbodiphenylimid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 208) mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 30—35° (BAYER & Co., D. R. P. 277396; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 258). Bei der Einw. von Luft auf Oxindolanil in wäßr. Alkohol (PUMMERER, *B.* **44**, 350). {Bei der Einw. von Nitrosobenzol auf Indoxylsäure .... (PUMMERER, GOETTLER, *B.* **42**, 4273}; **43**, 1381; P., *B.* **44**, 343). Aus [Indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo-monoanil (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3599) bei der Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung (P., G., *B.* **43**, 1386). — Existiert in einer violetten Form (Prismen aus Benzol) und einer gelbbraunen Form (Blätter aus verd. Alkohol) (vgl. a. *Hptw.*) (P., *B.* **44**, 339, 343; vgl. RUPE, APOTHEKER, *Helv.* **9** [1926], 1053). Schmelzpunkt beider Formen: 126° (P.). In Petroläther löst sich die violette Form sofort, die gelbbraune Form allmählich mit roter Farbe; bei —20° löst sich die gelbbraune Form in Benzol, Chlorbenzol, Äthylenbromid oder Methylal mit gelbbrauner Farbe, die innerhalb von 1—2 Min. in Rot übergeht; die violette Form löst sich bei —20° in den genannten Lösungsmitteln mit roter Farbe, in Aceton oder Phthalsäurediäthylester mit blauroter, in Braunrot übergehender Farbe, in Alkoholen mit rotbrauner Farbe (P.).

[Formel: C—C, C:N·C₆H₅, NH, CO, NH]

Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ und wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre 2-Anilino-indoxyl (Syst. No. 3427) (PUMMERER, GOETTLER, *B.* **43**, 1381). Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung in der Wärme Indigo (GEIGY & Co.,

[1]) Ein als β-Isatol bezeichnetes Isomeres wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von HELLER, FUCHS (*J. pr.* [2] **110**, 284) beschrieben. — HANTZSCH (*B.* **54**, 1249; **55**, 3180; **58**, 689) und HA., KRÖBER (*J. pr.* [2] **115**, 127) konnten α-Isatol nach den Angaben HELLERS nicht darstellen und halten es für unreines Isatoid $C_{16}H_{10}O_4N_2$. — HANTZSCH (*B.* **54**, 1232) verwendete die Namen α- und β-Isatol vorübergehend für β-Methylisatoid (S. 459) und ein daraus entstehendes Isomerisationsprodukt.

D. R. P. 119280; *C.* **1901** I, 867; *Frdl.* **6**, 583; SANDMEYER, *Z. Farben- u. Textilchem.* **2** [1903], 134), in der Kälte Indoxyl (P., G., *B.* **43**, 1384). Gibt mit Methyljodid oder Dimethylsulfat und Natriumäthylat-Lösung 1-Methyl-isatin-anil-(2) (P., *B.* **44**, 344; ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2075). Liefert mit 1 Mol Acetylaceton in siedendem Acetanhydrid 2-Diacetylmethylen-indoxyl (S. 438); reagiert analog mit Benzoylaceton (HERZOG, JOLLES, *B.* **48**, 1576). Gibt mit 1.3-Dioxo-hydrinden in siedendem Xylol [3-Oxo-inden-(2)]-[indol-(2)]-indigo (Formel I; S. **443**) (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 61). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid eine Verbindung (hellgelbe Krystalle aus Xylol; F: 258—259°), die mit $NaHSO_3$ ein in Wasser schwer lösliches Additionsprodukt gibt und beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in einen gelben Farbstoff übergeht (Höchster Farbw., D. R. P. 246715; *C.* **1912** I, 1874; *Frdl.* **10**, 403). Gibt mit Anthranilsäure in heißem Eisessig oder mit Anthranilsäure und anthranilsaurem Natrium in siedendem Alkohol 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (Formel II; Syst. No. 3598)

I. [Formel: CO, NH, C:C, CO, CO] II. [Formel: CO, N, C, N, CO]

(FRIEDLAENDER, ROSCHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1846; BASF, D. R. P. 288055; *C.* **1915** II, 1225; *Frdl.* **12**, 263). Umsetzungen mit 5-Brom-anthranilsäure und mit Benzidin-dicarbonsäure-(3.3′): BASF, D. R. P. 288055. {Durch Kondensation mit 3-Oxy-thionaphthen erhält man [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo ..... *Frdl.* **8**, 1375}; KALLE & Co., D. R. P. 225242; *C.* **1910** II, 1010; *Frdl.* **9**, 1196). Bei der Umsetzung von Isatin-α-anil mit 3-Oxythionaphthen in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man die braune Form des [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo-monoanils (Formel III; Syst. No. 4298) (P., *B.* **44**, 351). Gibt mit 6.7-Dimethoxy-cumaranon in Solventnaphtha [6.7-Dimethoxy-cumaron-(2)]-[indol-(2)]-indigo (Formel IV; Syst. No. 4300) (FE., FR., *M.* **31**, 66); analog konstituierte

III. [Formel: NH, C:N·C_6H_5, C═C, CO, S] IV. [Formel: CO, NH, C:C, CO, O, O·CH_3, O·CH_3]

Indigoide entstehen bei der Einw. von Isatin-α-anil auf 1.4-Dioxy-isochinolin, 3-Methylpyrazolon-(5), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), Barbitursäure und Rhodanin (FE., FR.) sowie auf 3-Oxo-2.3-dihydro-[benzo-parathiazin] und dessen S-Dioxyd (Sulfazon) (HERZOG, *B.* **51**, 518; **52**, 2272). — Darstellung von Küpenfarbstoffen durch Kondensation von Isatin-α-anil mit 5-Oxy-acenaphthen: BAYER & Co., D. R. P. 237266; *C.* **1911** II, 499; *Frdl.* **10**, 544; mit α-Anthrol: KALLE & Co., D. R. P. 271519; *C.* **1914** I, 1236; *Frdl.* **11**, 311; mit β-Hydrindon: K. & Co., D. R. P. 227862; *C.* **1910** II, 1641; *Frdl.* **10**, 547; mit 4-Benzolazo-naphthol-(1): K. & Co., D. R. P. 245281; *C.* **1912** I, 1410; *Frdl.* **10**, 531; mit 6′-Oxy-[benzo-1′.2′:3.4-carbazol]: K. & Co., D. R. P. 269123; *C.* **1914** I, 510; *Frdl.* **11**, 308.

Isatin-α-[naphthyl-(1)-imid] $C_{18}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\frac{CO}{NH}>C:N\cdot C_{10}H_7$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Methyl-isatin und α-Naphthylamin in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 242614; *C.* **1912** I, 386; *Frdl.* **10**, 355). — Orangegelbe Krystalle. F: 246°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Aceton mit orangegelber bis brauner Farbe. — Gibt mit Schwefelammonium in warmem Alkohol Indigo. Wird durch heiße verdünnte Mineralsäuren in Isatin und α-Naphthylamin gespalten. — Die alkoh. Lösung wird bei Zusatz von Alkalilauge blau bis blaugrün.

Isatin-α-[naphthyl-(2)-imid] $C_{18}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\frac{CO}{NH}>C:N\cdot C_{10}H_7$ bezw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Höchster Farbw., D. R. P. 242614; *C.* **1912** I, 386; *Frdl.* **10**, 355). — Scharlachrote Krystalle. F: 208°. Gleicht in der Löslichkeit und im chemischen Verhalten der vorangehenden Verbindung.

Isatin-α-[4-dimethylamino-anil] $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_4<\frac{CO}{NH}>C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Form *(S. 440)*. Gibt beim Zufügen von wenig Kalilauge zur alkoh. Lösung eine vorübergehende Blaufärbung; löst sich in alkoh. Kalilauge mit grüner Farbe (PUMMERER, GOETTLER, *B.* **43**, 1382 Anm.; vgl. *B.* **42**, 4271). — Zur Umwandlung des blauen Hydrochlorids in die gelbe Form (P., G., *B.* **42**, 4277) vgl. noch P., *B.* **43**, 1371 Anm. 2.

Isatin-β-anil, Phenylimesatin $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_5)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 441)*. *B.* Aus Isatin und Anilin bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 46). — Hellrötliche Tafeln (aus Alkohol), F: 226°

(K.); goldgelbe Prismen (aus Amylalkohol), F: 221° (PUMMERER, GOETTLER, *B.* **43**, 1380). Leicht löslich in Anilin, Amylalkohol, Nitrobenzol (K.) und Pyridin (P., G.), schwer in heißem Benzol (K.). — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge 3-Anilino-oxindol (P., G.). Liefert mit 3-Oxo-2.3-dihydro-[benzo-parathiazin] in siedendem Acetanhydrid [Indol-(3)]-[benzo-parathiazin-(2)]-indigo (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4570) (HERZOG, *B.* **52**, 2274); reagiert analog mit dem zugehörigen S-Dioxyd (Sulfazon) (H., *B.* **51**, 519). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (K.). Die Lösung in kalter 1n-Natronlauge ist gelbrot und scheidet nach einiger Zeit ein rotes Natriumsalz aus (P., G.). Gibt keine Indophenin-Reaktion (K.).

Isatin-β-[2-nitro-anil], [2-Nitro-phenyl]-imesatin $C_{14}H_9O_3N_3$ = $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und 2-Nitro-anilin bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 47). — Rotgelbe Nadeln mit $2C_2H_6O$ (aus verd. Alkohol). F: 146—147°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, in Alkalien mit braunroter Farbe. Gibt die Indophenin-Reaktion.

Isatin-β-o-tolylimid, o-Tolyl-imesatin $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 46). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 178—179°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergehender Farbe. Gibt keine Indophenin-Reaktion.

Isatin-β-m-tolylimid, m-Tolyl-imesatin $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 46). — Gelbe Nadeln. F: 238°. Löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. Gibt keine Indophenin-Reaktion.

Isatin-β-p-tolylimid, p-Tolyl-imesatin $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und p-Toluidin in siedendem Alkohol (PUMMERER, GOETTLER, *B.* **43**, 1381) oder bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 47). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 222—223° (P., G.), 217—218° (K.). Leicht löslich in heißem Alkohol (P., G.; K.). — Löslich in Alkalien mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit brauner, beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergehender Farbe (K.). Gibt keine Indophenin-Reaktion. (K.).

Isatin-β-[naphthyl-(1)-imid], α-Naphthyl-imesatin $C_{18}H_{12}ON_2$ = $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_{10}H_7)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und α-Naphthylamin bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 48). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 243°. Löslich in Alkohol und Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter, beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergehender Farbe, in Alkalien mit braunroter Farbe. Gibt keine Indophenin-Reaktion.

Isatin-β-[naphthyl-(2)-imid], β-Naphthyl-imesatin $C_{18}H_{12}ON_2$ = $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_{10}H_7)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und β-Naphthylamin in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 48). — Braungelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergehender Farbe, in Alkalien mit brauner Farbe. Gibt keine Indophenin-Reaktion.

Isatin-β-[4-oxy-anil], [4-Oxy-phenyl]-imesatin $C_{14}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_4\cdot OH)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form ***(S. 441)***. *B.* Aus Isatin und 4-Amino-phenol bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 48). — Löslich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien mit rotbrauner Farbe.

Isatin-β-[4-amino-anil], [4-Amino-phenyl]-imesatin $C_{14}H_{11}ON_3$ = $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und 1 Mol p-Phenylen-diamin in siedendem verdünntem Alkohol (BINZ, HUETER, *B.* **48**, 1039). — Rubinrote Nadeln (aus Alkohol). F: 239—241° (Zers.). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd eine Verbindung $C_{14}H_{11}O_2N_3$ (S. 353). Geht beim Erwärmen mit Eisessig oder bei Einw. von Isatin

in heißem Alkohol in die Verbindung $C_{36}H_{25}O_3N_7$ (s. u.) über. Gibt mit Benzaldehyd ein gelbes, unbeständiges Benzalderivat. — $NaC_{14}H_{10}ON_3$. — $AgC_{14}H_{10}ON_3$. Dunkelfarbig.

Verbindung $C_{14}H_{11}O_2N_3$. *B.* Beim Erwärmen von Isatin-β-[4-amino-anil] mit Wasserstoffperoxyd-Lösung (BINZ, HUETER, *B.* **48**, 1040). — Schwarze Nadeln. F: ca. 232°. — Gibt mit Schwefelsäure ein in Wasser unlösliches Sulfurierungsprodukt.

Isatin-β-[4-dimethylamino-anil], [4-Dimethylamino-phenyl]-imesatin $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2)}_{NH}\rangle CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 441)*. *B.* Aus Isatin und N.N-Dimethyl-p-phenylen-diamin bei Gegenwart von etwas Jod in heißem verdünntem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 49). — F: 218°.

Isatindianil $C_{20}H_{15}N_3 = C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot C_6H_5)}_{NH}\rangle C:N\cdot C_6H_5$ *(S. 442)*. *B.* Aus Oxindol-anil und Nitrosobenzol in warmer alkoholischer Lösung (PUMMERER, *B.* **44**, 351). — F: 212° bis 213°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther, schwer in Petroläther und kaltem Wasser.

Verbindung $C_{36}H_{25}O_3N_7 = HN\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle C\left(NH\cdot C_6H_4\cdot N:C\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle NH\right)_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 443)*. *B.* Aus 3,2 Tln. Isatin und 1 Tl. p-Phenylendiamin in siedendem verdünntem Alkohol (BINZ, HUETER, *B.* **48**, 1041). Aus 1 Tl. Isatin und 1 Tl. p-Phenylendiamin bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem verdünntem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 49). Aus Isatin-β-[4-amino-anil] beim Erwärmen mit Eisessig oder bei Einw. von Isatin in warmem Alkohol (B., H., *B.* **48**, 1039). — Gibt beim Erwärmen mit p-Phenylendiamin Isatin-[4-amino-anil] (B., H.).

Isatin-α-oxim, α-Isatoxim, 2-Oximino-indoxyl $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:N\cdot OH$ *(S. 443)*. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von O-Methyl-isatin (S. 458) in Benzol mit einer wäßr. Hydroxylamin-Lösung (HELLER, *B.* **49**, 2773). — Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Äther und heißem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Löslich in Natronlauge mit gelber, in alkoh. Natriumäthylat-Lösung mit violettroter Farbe. — Geht beim Erwärmen mit verd. Natronlauge in Benzoylenharnstoff (Syst. No. 3591) über. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

Isatin-α-[oximäthyläther] $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:N\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 443)*. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 139—140° (HELLER, *B.* **49**, 2774). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Äther, ziemlich schwer in Ligroin. — Geht in alkal. Lösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in Benzoylenharnstoff über. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe. Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung. — Das blaue Silbersalz löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe unter Abscheidung von Isatin-α-oximäthyläther, in Pyridin mit roter Farbe und blauer Fluorescenz.

Isatin-β-oxim, β-Isatoxim, 3-Oximino-oxindol $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot OH)}_{NH}\rangle CO$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot OH)}_{N}\rangle C\cdot OH$ *(S. 443)*. *B.* Aus Isatin und Hydroxylamin-hydrochlorid beim Behandeln mit verd. Kalilauge (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 1741) oder beim Kochen mit wäßr. Natriumacetat-Lösung (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2819). — F: 221—222° (Zers.) (B., S.). — Gibt bei der Reduktion mit granuliertem Zink und Eisessig das Zinksalz des Isoindigos(?) (Syst. No. 3599) (A. MEYER, *C. r.* **167**, 1071). Liefert bei Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in Äther und nachfolgender Destillation unter vermindertem Druck 2-Cyan-phenylisocyanat (B., S.). Gibt beim Erwärmen mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid und nachfolgenden Eintragen in Wasser N.N'-Bis-[2-cyan-phenyl]-harnstoff (B., S.). Gibt mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge N-Methyl-isatin-β-[oximmethyläther] (S. 353), mit Diäthylsulfat und verd. Natronlauge Isatin-β-[oximäthyläther] (B., S.). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht N-Acetyl-isatin-β-[oximacetat] (S. 356) (K., O.; B., S.).

S. 443, Z. 14 v. u. statt „-diazoniumchlorid-(5)" lies „-diazoniumchlorid-(6)".

Isatin-β-[oximäthyläther] $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot O\cdot C_2H_5)}_{NH}\rangle CO$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot O\cdot C_2H_5)}_{N}\rangle C\cdot OH$ *(S. 443)*. *B.* Durch Schütteln von Isatin-β-oxim mit Diäthylsulfat

und verd. Natronlauge (BORSCHE, SANDER, *B.* 47, 2820). — F: 131° (B., S.), 142° (HELLER, *B.* 49, 2774). Löslich in verd. Natronlauge und in Natriumäthylat-Lösung mit rötlichgelber Farbe, unlöslich in Ammoniak und Soda-Lösung (H.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (H.).

Isatin-β-phenylhydrazon $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 444)*. *B.* s. bei Isatin, S. 348. — F: 210° (ALBERT, HURTZIG, *B.* 52, 542), 211° (MARTINET, *C. r.* 168, 690).

Isatin-β-acetylphenylhydrazon $C_{16}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C=N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und salzsaurem α-Acetyl-phenylhydrazin in warmem Alkohol (AUWERS, *A.* 381, 310). — Grünlichgelbe Krystalle. F: 199°. Löslich in Eisessig, Aceton und Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Geht beim Kochen mit Alkohol in Isatin-β-phenylhydrazon über. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Essigester Acetanilid.

Isatin-β-benzoylphenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C=N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und salzsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in heißem Alkohol (AUWERS, *A.* 381, 308). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 195—196°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Essigester Benzanilid. Liefert mit alkoh. Natronlauge Isatin-β-phenylhydrazon und Äthylbenzoat.

Isatin-α-anil-β-phenylhydrazon $C_{20}H_{16}N_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C=N\cdot NH\cdot C_6H_5}{NH}>C:N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxindolanil und Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung (PUMMERER, *B.* 44, 351). — Braungelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 189—190°.

3-Diazo-oxindol $C_8H_5ON_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(N_2)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 445)*. Beim Erhitzen der Lösung in Benzol im Rohr auf 200° entsteht Isoindigo (Syst. No. 3599) (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* 49, 1928).

N-Methyl-isatin $C_9H_7O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CH_3)}>CO$ *(S. 446)*. *B.* Durch Erwärmen von Oximinoessigsäure-methylanilid mit konz. Schwefelsäure auf 55—70° und Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240). {Aus 1-Methyl-3.3-dichloroxindol .... *B.* 17, 564, 565}; vgl. KOHN, OSTERSETZER, *M.* 37, 31). Aus Isatin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKI, *B.* 44, 3103; Ko., O., *M.* 34, 789; 37, 30; BORSCHE, JACOBS, *B.* 47, 361). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von O-Methylisatin mit Benzol oder Methanol im Rohr auf 200—205° (HELLER, *B.* 52, 441, 445). Aus 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Kochen mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgendes Ansäuern (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 99). — F: 134° (M.), 132° (Ko., O., *M.* 34, 790).

Gibt mit Zinkstaub und siedendem Acetanhydrid N.N′-Dimethyl-O.O′-diacetyl-isatyd (Syst. No. 3637) (KOHN, OSTERSETZER, *M.* 34, 791). Wird durch $Na_2S_2O_4$ in wäßr. Lösung zu N-Methyl-dioxindol reduziert (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 78). Liefert mit Brom in wäßr. Lösung (Ko., O., *M.* 34, 791) oder in siedendem Eisessig (BORSCHE, JACOBS, *B.* 47, 363) 1-Methyl-5-brom-isatin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid erhält man 1-Methyl-3.3-dichlor-oxindol (KOHN, KLEIN, *M.* 33, 938; Ko., O., *M.* 37, 26). Liefert mit 1 Mol Bariumhydroxyd in siedendem Wasser das Bariumsalz der N-Methyl-isatinsäure (Ko., KL., *M.* 33, 939; Ko., O., *M.* 34, 1743). Gibt mit Acetophenon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad die Verbindung $C_{25}H_{21}O_3N$ (S. 355) (B., J.). Bei der Einw. von 4-Phenyl-benzophenon-kalium [1]) in Äther + Benzol entsteht N-Methyl-isatin-kalium $KC_9H_7O_2N$ in Form tiefblauer Flocken (SCHLENK, THAL, *B.* 46, 2849). N-Methyl-isatin gibt bei mehrtägigem Erhitzen mit Malonsäure in Eisessig auf 100° 2-Methylamino-β-carboxy-zimtsäure (B., J., *B.* 47, 361; AESCHLIMANN, *Soc.* 1926, 2908). Gibt mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid in siedendem Benzol 1-Methyl-3-phenyl-dioxindol (Ko., O., *M.* 34, 1748), mit $2^1/_2$ Mol

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. BACHMANN, *Am. Soc.* 55 [1933], 1179.

Phenylmagnesiumbromid in Äther 1-Methyl-2.3-oxido-2.3-diphenyl-indolin(?) (Syst. No. 4203) (Ko., O., *M.* **34**, 793). Kondensiert sich mit 3-Oxy-thionaphthen bei Gegenwart von Natriumcarbonat in heißem verdünntem Alkohol zu [Thionaphthen-(2)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 4298) (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKI, *B.* **44**, 3103), mit Oxindol bei Gegenwart von Salzsäure in heißem Eisessig zu [Indol-(3)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 899; *Bl.* [4] **15**, 339), mit Indoxylsäure in schwach alkalischer Lösung zu [Indol-(2)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (W., B.). — Verhalten bei der Methylimid-Bestimmung nach HERZIG und MEYER: HERZIG, LIEB, *M.* **39**, 289.

Verbindung $C_{25}H_{21}O_3N$. *B.* Bei 2-tägigem Erwärmen einer Lösung von N-Methylisatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge mit Acetophenon auf dem Wasserbad (BORSCHE, JACOBS, *B.* **47**, 362). — Rotes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 240—242° (Zers.). 1 g löst sich in ca. 250 cm³ siedendem Eisessig; unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton.

N-Methyl-isatin-α-anil $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CH_3)}>C:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Isatin-α-anil mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (PUMMERER, *B.* **44**, 340, 344) oder mit Dimethylsulfat und Natriumäthylat-Lösung (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2075). — Rote Prismen (aus Petroläther). F: 132° (P.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Petroläther und Alkohol (P.). Unlöslich in kalter verdünnter Essigsäure (P.). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium in verd. Alkohol in der Wärme N.N'-Dimethyl-indigo (E., F.). Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in N-Methylisatin und Anilin gespalten (P.). Liefert mit Indoxyl in Eisessig + Acetanhydrid in der Wärme N-Methyl-indigo (E., F.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief braunroter, in verd. Salzsäure mit gelblicher Farbe (P.).

N-Methyl-isatin-β-oxim $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{N(CH_3)}>CO$ *(S. 446)*. *B.* Aus dem Bariumsalz der N-Methyl-isatinsäure und Hydroxylaminhydrochlorid in warmem Wasser (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 1743). Aus N-Methyl-isatin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Wasser (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2823). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 196—198° (B., S.), 189—192° (K., O.). — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck Methyl-[2-cyan-phenyl]-carbamidsäurechlorid (B., S.).

N-Methyl-isatin-β-[oximmethyläther] $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot O\cdot CH_3)}{N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus Isatin-β-oxim und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2819). Beim Kochen von N-Methyl-isatin-β-oxim mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (B., S., *B.* **47**, 2823). — Orangegelbe Nadeln (aus Methanol). F: 147—148°.

N-Methyl-isatin-β-[oximacetat] $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}{N(CH_3)}>CO$. *B.* Durch Kochen von N-Methyl-isatin-β-oxim mit Acetanhydrid (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 1744). — Dunkelgelbe Prismen. Erweicht bei ca. 135°; F: 154—155°.

N-Methyl-isatin-β-phenylhydrazon $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 446)*. *B.* Aus N-Methyl-isatin und Phenylhydrazin in schwach essigsaurer alkoholischer Lösung (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 100). — F: 140°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine unbeständige blutrote Färbung. Gibt mit Thiophen und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad eine grüne Färbung.

N-Äthyl-isatin $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(C_2H_5)}>CO$ *(S. 446)*. *B.* Aus Äthylanilin und Oxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (STOLLÉ, *B.* **46**, 3916; D. R. P. 281046; *C.* **1915** I, 71; *Frdl.* **12**, 254). Durch Erwärmen von Oximinoessigsäure-äthylanilid mit konz. Schwefelsäure auf 55—70° und Verdünnen des Reaktionsgemischs mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 240; GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; *C.* **1920** IV, 223; *Frdl.* **13**, 450). Aus 1-Äthyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Kochen mit Natronlauge unter Luftzutritt und nachfolgendes Ansäuern (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 102). — F: 95° (ST.; M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (M.).

N-Äthyl-isatin-β-phenylhydrazon $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{N(C_2H_5)}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus N-Äthyl-isatin und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 103). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 74°. Fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine unbeständige blutrote Färbung.

N-Phenyl-isatin $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(C_6H_5)}>CO$ *(S. 447)*. *B.* Durch Erwärmen von Diphenyloxamidsäurechlorid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 208) mit Aluminiumchlorid in

Schwefelkohlenstoff (STOLLÉ, *B.* **46**, 3915; vgl. D. R. P. 281046; *C.* **1915** I, 71; *Frdl.* **12**, 254). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 138°. — Wird von Alkalien unter Bildung von Salzen der N-Phenyl-isatinsäure gespalten. Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120° 1-Phenyl-3.3-dichlor-oxindol.

N-Phenyl-isatin-β-hydrazon („Hydraziphenylisatin") $C_{14}H_{11}ON_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH_2)}{N(C_6H_5)}>CO$ [1]. *B.* Aus N-Phenyl-isatin und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (STOLLÉ, *B.* **47**, 2121). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Ziemlich schwer löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-Benzyl-isatin $C_{15}H_{11}O_2N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}>CO$ *(S. 447)*. *B.* Durch Erwärmen von Oximinoessigsäure-phenylbenzylamid mit konz. Schwefelsäure auf 55—70° und nachfolgendes Verdünnen mit Wasser (GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; *C.* **1920** IV, 223; *Frdl.* **13**, 450).

N-α-Anthrachinonyl-isatin $C_{22}H_{11}O_4N$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CO}>N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus 1-Anilino-anthrachinon und Oxalylchlorid in Nitrobenzol bei 100—120° (BAYER & Co., D. R. P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255). Aus Isatin und 1-Chlor-anthrachinon bei Gegenwart von Kupferacetat und Natriumacetat in Nitrobenzol bei 180° (B. & Co., D. R. P. 285771; *C.* **1915** II, 510; *Frdl.* **12**, 257). — Orangegelbe, im durchfallenden Licht fast farblose Tafeln (aus Nitrobenzol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Alkalien mit roter Farbe. — Geht bei Einw. von Aluminiumchlorid in siedendem Nitrobenzol oder beim Kochen mit sehr verd. Natronlauge in 3.4-Phthalyl-acridon (S. 443) über (B. & Co., D. R. P. 286095; *C.* **1915** II, 568; *Frdl.* **12**, 471).

N-Acetyl-isatin $C_{10}H_7O_3N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO\cdot CH_3)}>CO$ *(S. 447)*. *B.* Aus dem Natriumsalz des Isatins und Acetylchlorid in Benzol bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* **51**, 430). — F: 141° (H.), 142—143° (AUWERS, *A.* **381**, 311).

N-Acetyl-isatin-β-[oximacetat] $C_{12}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}{N(CO\cdot CH_3)}>CO$. *B.* Durch Kochen von Isatin-β-oxim mit Acetanhydrid (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 1742; BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2819). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 175° (B., S.), 174° bis 175° (K., O.). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol (B., S.). Wird beim Erwärmen mit 5%iger Schwefelsäure oder Natronlauge in Isatin-β-oxim und Essigsäure gespalten (B., S.).

N-Acetyl-isatin-β-phenylhydrazon $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{N(CO\cdot CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 448)*. *B.* Aus N-Acetyl-isatin und Phenylhydrazin-hydrochlorid in heißem Alkohol (AUWERS, *A.* **381**, 311). — F: 132—134°.

N-Benzoyl-isatin-α-phenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO\cdot C_6H_5)}>C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Vgl. 1-Benzoyl-2-benzolazo-indoxyl, Syst. No. 3448.

N-Benzoyl-isatin-β-phenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{N(CO\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Durch Behandeln von in Aceton gelöstem Isatin-β-phenylhydrazon mit Benzoylchlorid und kalter verdünnter Natronlauge (AUWERS, *A.* **381**, 309). Aus N-Benzoyl-isatin und Phenylhydrazin-hydrochlorid in siedendem Alkohol (AU.). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 203°. Löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

N-Äthoxalyl-isatin $C_{12}H_9O_5N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}>CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Isatins und Äthoxalylchlorid in Benzol bei 45—50° (HELLER, *B.* **51**, 436). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 180—182°. — Wird durch verd. Alkali unter Bildung von Isatin hydrolysiert (H.). Gibt beim Erhitzen mit Alkohol N-Äthoxalyl-isatinsäure-äthylester (H.; vgl. H., LAUTH, *J. pr.* [2] **113** [1926], 227). — Gibt die Indophenin-Reaktion (H.).

Isatin-N-carbonsäuremethylester, N-Carbomethoxy-isatin $C_{10}H_7O_4N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO_2\cdot CH_3)}>CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Isatins und Chlorameisensäure-methylester in Benzol bei 40—45° (HELLER, *B.* **51**, 432). — Goldgelbe Krystalle. F: 170°

[1]) Zur Formulierung als Hydrazon vgl. STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4** [1921], 221.

(Zers.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Äther und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Methanol N-Carbomethoxy-isatinsäuremethylester (H.; vgl. H., LAUTH, *J. pr.* [2] **113** [1926], 225, 230).

Isatin - N - carbonsäureäthylester, N - Carbäthoxy - isatin $C_{11}H_9O_4N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO_2\cdot C_2H_5)}>CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Isatins und Chlorameisensäureäthylester in Benzol bei 40—45° (HELLER, *B.* **51**, 431). Aus N-Carbäthoxy-isatinsäure beim Erhitzen auf 185° oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid (H., *B.* **51**, 434; H., LAUTH, *J. pr.* [2] **113** [1926], 229). — Gelbe Krystalle (aus Aceton + Ligroin). F: 117°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (H., *B.* **51**, 431). — Geht beim Kochen mit Wasser oder bei Einw. von 50%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur in N-Carbäthoxy-isatinsäure über (H., *B.* **51**, 433; H., L., *J. pr.* [2] **113**, 228). N-Carbäthoxy-isatinsäure entsteht auch beim Auflösen von Isatin-N-carbonsäureäthylester in verd. Natronlauge und sofortigen Ansäuern (H., L.); bei längerer Einw. von verd. Alkali erhält man Isatin (H., *B.* **51**, 431). Gibt beim Erwärmen mit Alkohol N-Carbäthoxy-isatinsäureäthylester (H., *B.* **51**, 432; H., L., *J. pr.* [2] **113**, 225). — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure erst eine dunkelgrüne, dann eine blaue Färbung (H., *B.* **51**, 431).

N.N'-Carbonyl-di-isatin $C_{17}H_8O_5N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}>CO \quad \underset{CO}{} \quad OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}>C_6H_4$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Isatins und ½ Mol Phosgen in Benzol + Toluol bei 50—60° (HELLER, *B.* **51**, 430). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Verfärbt sich und sintert bei 180°, schmilzt unter Zersetzung bei 218°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Benzol und Alkohol. — Wird bei längerem Kochen mit Eisessig oder Wasser unter Bildung von Isatin gespalten. Gibt mit Alkalien N.N'-Carbonyl-di-isatinsäure. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure erst eine violette, dann eine blaue Färbung.

N-Carbäthoxy-isatin-dioxim $C_{11}H_{11}O_4N_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{N(CO_2\cdot C_2H_5)}>C:N\cdot OH$. *B.* Aus N-Carbäthoxy-isatin und Hydroxylamin in Alkohol (HELLER, *B.* **51**, 431). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Geht in sodaalkalischer Lösung in Isatin-β-oxim über. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine blutrote Färbung.

N-[4-Methylamino-anthrachinonyl-(1)]-isatin $C_{23}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin und 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon bei Gegenwart von Kupferacetat und Natriumacetat in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 285771; *C.* **1915** II, 510; *Frdl.* **12**, 257). — Braune Blättchen (aus Nitrobenzol). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. — Gibt mit Alkalien dunkelblaugrüne, in Wasser leicht lösliche Salze der entsprechenden Isatinsäure.

[Formel: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}>CO$ am Anthrachinonkern; CO, CO; $CH_3\cdot NH$]

N-Benzolsulfonyl-isatin $C_{14}H_9O_4NS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(SO_2\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Isatins und Benzolsulfochlorid in Benzol auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **51**, 430). — Hellgelbe Prismen (aus Aceton). F: 186,5—187°. Leicht löslich in Eisessig, heißem Benzol und Alkohol. — Wird durch siedendes Wasser gespalten. Gibt mit verd. Alkalien Salze der N-Benzolsulfonyl-isatinsäure. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine grünblaue Färbung.

Substitutionsprodukte des Isatins.

4-Chlor-isatin $C_8H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Neben 6-Chlor-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[3-chlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und nachfolgenden Verdünnen mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 241). Durch Oxydation von 4.4'-Dichlor-indigo mit Chromsäure und konz. Salpetersäure in Eisessig (KALLE & Co., D. R. P. 254468; *C.* **1913** I, 357; *Frdl.* **11**, 305). — Gelbes Krystallpulver. F: 254° (K. & Co.). — Einw. von Brom in Eisessig: K. & Co.; vgl. GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2368.

[Formel: Cl; CO; CO; NH]

5-Chlor-isatin $C_8H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form (*S. 450*). *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-dl-mandelsäurenitril durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und Behandlung des salzsauren Lösung des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid (HELLER, *B.* **48**, 2895). Durch Erwärmen von Oximinoessigsäure-[4-chlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (GEIGY A.-G., D. R. P.

[Formel: Cl; CO; CO; NH]

320647; *C.* **1920** IV, 223; *Frdl.* **13**, 450). — Gibt beim Chlorieren in wäßr. Suspension in Gegenwart von etwas Kaliumjodid 1.5-Dichlor-isatin (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 255772; *C.* **1913** I, 478, *Frdl.* **11**, 280).

5-Chlor-isatin-anil-(2) $C_{14}H_9ON_2Cl = C_6H_3Cl<{CO \atop NH}>C:N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5-Chlor-isatinchlorid *(Hptw. Bd. XXI, S. 302)* und Anilin (KALLE & Co., D. R. P. 232369; *C.* **1911** I, 940; *Frdl.* **10**, 548). — Gibt mit β-Hydrindon in heißem Pyridin einen blauen Küpenfarbstoff.

5-Chlor-isatin-[4-chlor-anil]-(2) $C_{14}H_8ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl<{CO \atop NH}>C:N\cdot C_6H_4Cl$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4.4′-Dichlor-hydrocyancarbodiphenylimid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 306) durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 277396; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 258). — Schwarze Nadeln (aus Chlorbenzol), dunkelviolette Nadeln (aus Xylol). F: 218—220° (B. & Co.), 205—206° (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2078). — Liefert beim Erhitzen mit 6′-Oxy-[benzo-1′.2′:3.4-carbazol] in Acetanhydrid einen blauen Küpenfarbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 269123; *C.* **1914** I, 510; *Frdl.* **11**, 308).

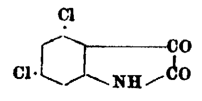
1-Methyl-5-chlor-isatin-[4-chlor-anil]-(2) $C_{15}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl<{CO \atop N(CH_3)}>C:N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Behandeln von 5-Chlor-isatin-[4-chlor-anil]-(2) mit Dimethylsulfat und Natriumäthylat-Lösung (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2078). — Bräunlichrote Nadeln (aus Ligroin). F: 165—166°. — Gibt mit Schwefelammonium in warmem verdünntem Alkohol 1.1′-Dimethyl-5.5′-dichlor-indigo.

1.5-Dichlor-isatin $C_8H_3O_2NCl_2 = C_6H_3Cl<{CO \atop NCl}>CO$. *B.* Beim Chlorieren von in Wasser suspendiertem Isatin oder 5-Chlor-isatin bei Gegenwart von etwas Kaliumjodid bei 15° (BAYER & Co., D. R. P. 255772; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 280). Durch Zufügen von Natriumhypochlorit zu einer Suspension von Isatin in kalter 10%iger Salzsäure (B. & Co.). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 155°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Auflösen in $NaHSO_3$-Lösung und nachfolgenden Ansäuern 5-Chlor-isatin, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Jod 5.7-Dichlor-isatin (B. & Co., D. R. P. 255772, 255774; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 280, 282).

6-Chlor-isatin $C_8H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Neben 4-Chlor-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[3-chlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und nachfolgenden Verdünnen mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 241).

7-Chlor-isatin $C_8H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[2-chlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 80—85° und nachfolgenden Verdünnen mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 241; WAHL, FÉRICÉAN, *A. ch.* [10] **9** [1928], 284). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 248° (W., F.).

4.6-Dichlor-isatin $C_8H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Erwärmen von Oximinoessigsäure-[3.5-dichlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 241). — Citronengelb. F: 250°.



4.7-Dichlor-isatin $C_8H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Oxydation von 3.6-Dichlor-2-nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd oder [3.6-Dichlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton mit Permanganat in heißer sodaalkalischer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 281052; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 253). Aus Oximinoessigsäure-[2.5-dichlor-anilid] durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 95—105° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; *C.* **1920** IV, 223; *Frdl.* **13**, 450). Durch Oxydation von 4.7.4′.7′-Tetrachlor-indigo mit Chromsäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2368). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 252° (GR., S.), 246° (H. F.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (GR., S.); schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser (H. F.). — Löslich in kalten Alkalien mit braunvioletter, beim Erhitzen in Hellgelb übergehender Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange (GR., S.).

4.7-Dichlor-isatin-oxim-(3) $C_8H_4O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2<{C(:N\cdot OH) \atop NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 245° (Zers.) (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2369).

4.7-Dichlor-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_9ON_3Cl_2 = C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. Krystalle (aus Eisessig). F: 265° (G., S., *B.* **47**, 2369).

5.6-Dichlor-isatin $C_8H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Oxydation von [4.5-Dichlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton mit Permanganat in heißer sodaalkalischer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 281052; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 253). Neben (nicht näher beschriebenem) 4.5-Dichlor-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[3.4-dichlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 95—100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 241). — Ziegelrotes Krystallpulver. F: 273—275°; leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in heißem Wasser (H. F.).

5.7-Dichlor-isatin $C_8H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 452)*. *B.* Aus 1.5-Dichlor-isatin (S. 358) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Jod (BAYER & Co., D. R. P. 255774; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 282). Durch Oxydation von 5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo mit Chromsäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2366). — Orangefarbene Nadeln (durch Sublimation). F: 222—223° (G., S.). — Überführung in einen roten Küpenfarbstoff: B. & Co., D. R. P. 258258; *C.* **1913** I, 1483; *Frdl.* **11**, 302. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, in Alkalilaugen mit violetter Farbe, die beim Erhitzen verschwindet (G., S.).

5.7-Dichlor-isatin-oxim-(3) $C_8H_4O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5.7-Dichlor-isatin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in siedendem Alkohol (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2366). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 255°, ohne zu schmelzen. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter Farbe.

5.7-Dichlor-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_9ON_3Cl_2 = C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5.7-Dichlor-isatin und Phenylhydrazin-hydrochlorid in siedendem Alkohol (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2366). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 296—297°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4.5.6.7-Tetrachlor-isatin $C_8HO_2NCl_4 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Oxydation von 4.5.6.7.4'.5'.6'.7'-Oktachlor-indigo mit Chromsäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2369). — Ockergelbe Krystalle (aus Essigester). F: 294—295°. Sublimiert beim Erhitzen.

4.5.6.7-Tetrachlor-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_7ON_3Cl_4 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. Krystalle (aus Eisessig). F: 293° (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2370). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

4-Brom-isatin $C_8H_4O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* s. im Artikel 6-Brom-isatin, S. 360. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 258—259° (unkorr.) (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2081). Die Lösungen in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure sind orange. — Gibt bei Einw. von Phosphorpentachlorid in heißem Xylol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Schwefelwasserstoff 4.4'-Dibrom-indigo. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

5-Brom-isatin $C_8H_4O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 453)*. *B.* Aus Oximinoessigsäure-[4-brom-anilid] beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 95—110° und nachfolgenden Behandeln mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 240). Aus Isatin und 2 Atomen Brom in heißem Eisessig (BORSCHE, JACOBS, *B.* **47**, 360). Über Bildung aus dem Dihydrochlorid der Verbindung $C_{16}H_{14}O_5N_4Br_2$ (Ergw. Bd. X, S. 94) vgl. HELLER, *B.* **43**, 2896, 2898. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Acetanhydrid O.N.O'.N'-Tetraacetyl-5.5'-dibrom-isatyd (Syst. No. 3637) (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 935). Liefert beim Chlorieren in kalter wäßriger Suspension bei Gegenwart von Kaliumjodid 1-Chlor-5-brom-isatin (BAYER & Co., D. R. P. 255773; *C.* **1913** I, 574; *Frdl.* **11**, 281). Gibt mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad 6-Brom-2-oxy-cinchoninsäure (Bo., J., *B.* **47**, 360). Liefert mit Methylmagnesiumjodid 5-Brom-3-methyl-dioxindol (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **32**, 915). Gibt mit Oxindol in salzsäure-

haltigem Eisessig 5-Brom-isoindigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1384; *Bl.* [4] **15**, 332). Kondensiert sich in sodaalkalischer Lösung mit Indoxyl (BAEYER, *B.* **14**, 1745) oder mit Indoxylsäure (W., BAG., *Bl.* [4] **9**, 56) zu [Indol-(2)]-[5-brom-indol-(3)]-indigo.

5 - Brom - isatin - phenylhydrazon-(2) $C_{14}H_{10}ON_3Br = C_6H_3Br{<}{}^{CO}_{NH}{>}C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Vgl. 5-Brom-2-benzolazo-indoxyl, Syst. No. 3448.

1-Methyl-5-brom-isatin $C_9H_6O_2NBr = C_6H_3Br{<}{}^{CO}_{N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Durch Bromierung von N-Methyl-isatin in Wasser (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 791) oder in siedendem Eisessig (BORSCHE, JACOBS, *B.* **47**, 362). Aus 5-Brom-isatin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (K., O., *M.* **34**, 790; B., J.). Durch Kochen von 1-Methyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit 10%iger Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgendes Ansäuern (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 100). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172—173° (B., J.), 170° (M.), ca. 164° (K., O.). Die Lösungen in siedendem Wasser und in organischen Lösungsmitteln sind orange (M.). — Löst sich in Kalilauge (M., *A. ch.* [9] **11**, 124) und in siedendem Barytwasser (K., O., *M.* **34**, 1744) unter Bildung von Salzen der N-Methyl-5-brom-isatinsäure. Gibt mit Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol 1-Methyl-3.3-dichlor-5-brom-oxindol (K., O., *M.* **37**, 32). Liefert mit Acetophenon in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge eine Verbindung $C_{25}H_{20}O_3NBr$ (rotes Krystallpulver aus Eisessig; F: 253—254°) (B., J.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange und gibt die Indophenin-Reaktion (M.).

1-Methyl-5-brom-isatin-oxim-(3) $C_9H_7O_2N_2Br = C_6H_3Br{<}{}^{C(:N\cdot OH)}_{N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Aus 1-Methyl-5-brom-isatin, Hydroxylaminhydrochlorid und verd. Kalilauge (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 1745). — Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei ca. 205°, erweicht bei ca. 215°, schmilzt unscharf bei ca. 228°. — Kaliumsalz. Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Kalilauge.

1 - Methyl - 5 - brom - isatin - phenylhydrazon - (3) $C_{15}H_{12}ON_3Br = C_6H_3Br{<}{}^{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}_{N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Aus 1-Methyl-5-brom-isatin und Phenylhydrazin in siedendem verdünntem Alkohol (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 101). — Orangegelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter, allmählich in Gelb übergehender Farbe.

1-Äthyl-5-brom-isatin $C_{10}H_8O_2NBr = C_6H_3Br{<}{}^{CO}_{N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Durch Kochen von 1-Äthyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge unter Luftzutritt nach nachfolgendes Ansäuern (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 103). — Rote Krystalle. F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol und Eisessig. — Gibt mit Kalilauge das Kaliumsalz der N-Äthyl-5-brom-isatinsäure (M., *A. ch.* [9] **11**, 125). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Gibt die Indophenin-Reaktion.

1-Äthyl-5-brom-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{16}H_{14}ON_3Br = C_6H_3Br{<}{}^{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}_{N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Aus N-Äthyl-5-brom-isatin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 104). — Gelbe Nadeln. F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine unbeständige rote Färbung.

1-Chlor-5-brom-isatin $C_8H_3O_2NClBr = C_6H_3Br{<}{}^{CO}_{NCl}{>}CO$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf in Wasser suspendiertes 5-Brom-isatin in Gegenwart von Kaliumjodid (BAYER & Co., D.R.P. 255773; *C.* **1913** I, 574; *Frdl.* **11**, 281). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 145°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig. — Gibt beim Auflösen in $NaHSO_3$-Lösung und nachfolgenden Ansäuern 5-Brom-isatin, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Jod 7-Chlor-5-brom-isatin (B. & Co., D.R.P. 255773, 255775; *C.* **1913** I, 574, 575; *Frdl.* **11**, 281, 282).

6-Brom-isatin $C_8H_4O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Neben geringeren Mengen 4-Brom-isatin durch Überführung von 3.3'-Dibrom-thiocarbanilid (*Hptw. Bd. XII, S. 635*) nach SANDMEYER in N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-cyanformamidin und in Thiooxalsäureamid-N.N'-[bis-(3-brom-phenyl)-amidin], Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Spaltung des erhaltenen Gemisches von 4- und 6-Brom-isatin-[3-brom-anil]-(2) mit heißer verdünnter Schwefelsäure; man reinigt durch Auflösen in verd. Natronlauge und Ausfällen mit Säure und trennt durch Auskochen mit Alkohol, worin 6-Brom-isatin schwerer löslich ist (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2081). — Orangerote Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 263—264° (Zers.). Die Lösungen

in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure sind orange. — Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid in heißem Xylol und nachfolgender Behandlung mit Schwefelwasserstoff 6.6'-Dibrom-indigo. Liefert mit N-Acetyl-6-brom-indoxyl bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig 6.6'-Dibrom-indirubin (Syst. No. 3599).

7-Brom-isatin $C_8H_4O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* In sehr geringer Menge beim Eintragen von Oxalsäure-bis-[2-brom-phenylimid-chlorid] in auf 100° erhitztes Schwefelsäuremonohydrat (FRIEDLAENDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 38). — Rotgelbe Nadeln (aus Essigester oder Benzol). F: 192°. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und nachfolgenden Behandeln mit Schwefelwasserstoff 7.7'-Dibrom-indigo. — Löst sich in Natronlauge mit violetter, in Hellgelb übergehender Farbe. Gibt die Indophenin-Reaktion.

4-Chlor-5-brom-isatin $C_8H_3O_2NClBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Oxydation von 4.4'-Dichlor-5.5'-dibrom-indigo mit Chromsäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2367). — Krystalle (aus Alkohol). F: 273—274°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Äther. — Gibt bei der Destillation mit Kalilauge 3-Chlor-4-brom-anilin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Bildet violette Alkalisalze, die sich in Lösung sofort unter Hellgelbfärbung zersetzen.

4-Chlor-5-brom-isatin-oxim-(3) $C_8H_4O_2N_2ClBr = C_6H_2ClBr<{}^{C(:N\cdot OH)}_{NH}>CO$. *B.* Aus 4-Chlor-5-brom-isatin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in siedendem Alkohol (G., S., *B.* **47**, 2368). — Gelb. F: 253—254° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter Farbe.

4-Chlor-5-brom-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_9ON_3ClBr = C_6H_2ClBr<{}^{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}_{NH}>CO$. *B.* Aus 4-Chlor-5-brom-isatin und Phenylhydrazinhydrochlorid in siedendem Alkohol (G., S., *B.* **47**, 2368). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 278°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

7-Chlor-5-brom-isatin $C_8H_3O_2NClBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-Chlor-5-brom-isatin (S. 360) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und etwas Jod (BAYER & Co., D.R.P. 255775; *C.* **1913** I, 575; *Frdl.* **11**, 282). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 231°.

5.7-Dibrom-isatin $C_8H_3O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 455)*. *B.* Aus Isatin und 4 Atomen Brom in Schwefelsäure (D: 1,71) bei 40° (KALLE & Co., D.R.P. 245042; *C.* **1912** I, 1163; *Frdl.* **10**, 355). — Gibt mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad 6.8-Dibrom-2-oxy-cinchoninsäure (BORSCHE, JACOBS, *B.* **47**, 360). Liefert mit 2.3-Diamino-anthrachinon in Nitrobenzol bei 180° einen gelben Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D.R.P. 251956; *C.* **1912** II, 1592; *Frdl.* **11**, 643). Gibt mit Chinaldin in siedendem Amylalkohol 5.7-Dibrom-3-chinaldyl-dioxindol (Syst. No. 3635) (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 938). Einw. von 5.7-Dibrom-isatin in $NaHSO_3$-Lösung auf Indoxyl in essigsaurer Lösung: Höchster Farbw., D.R.P. 254365; *C.* **1913** I, 133; *Frdl.* **11**, 301. Gibt mit Oxindol bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig 5.7-Dibrom-isoindigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1384; *Bl.* [4] **15**, 332).

5.7-Dibrom-isatin-anil-(2) $C_{14}H_8ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2<{}^{CO}_{NH}>C:N\cdot C_6H_5$ [1]) bezw. desmotrope Form. Gibt in siedendem Acetanhydrid mit 4-Benzolazo-naphthol-(1) einen grünblauen Küpenfarbstoff (KALLE & Co., D.R.P. 245281; *C.* **1912** I, 1410; *Frdl.* **10**, 531), mit 3'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-carbazol] einen schwarzen Küpenfarbstoff (K. & Co., D.R.P. 241997; *C.* **1912** I, **304**; *Frdl.* **10**, 529).

5.7-Dibrom-isatin-[α-naphthylimid]-(2) $C_{18}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2<{}^{CO}_{NH}>C:N\cdot C_{10}H_7$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Äthyl-5.7-dibrom-isatin *(Hptw. Bd. XXI, S. 584)* und α-Naphthylamin in kaltem Benzol (Höchster Farbw., D.R.P. 242614; *C.* **1912** I, 386; *Frdl.* **10**, 355). — Braunviolette Krystalle. F: 223°.

---

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von HELLER (*B.* **55**, 2688) beschrieben.

5.7-Dibrom-isatin-[β-naphthylimid]-(2) $C_{18}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2<{CO \atop NH}>C:N\cdot C_{10}H_7$ bezw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Höchster Farbw., D.R.P. 242614; *C.* **1912** I, 386; *Frdl.* **10**, 355). — Schwarzblaue Krystalle. F: 226°.

5.7-Dibrom-isatin-[4-amino-anil]-(3) $C_{14}H_9ON_3Br_2 = C_6H_2Br_2<{C(:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2) \atop NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus je 1 Mol 5.7-Dibrom-isatin und p-Phenylendiamin in siedendem verdünntem Alkohol (BINZ, HUETER, *B.* **48**, 1040). — Rotviolette Krystalle (aus Alkohol oder Pyridin). Schmilzt oberhalb 300°.

5.7-Dibrom-isatin-oxim-(3) $C_8H_4O_2N_2Br_2 = C_6H_2Br_2<{C(:N\cdot OH) \atop NH}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 456)*. Zersetzt sich bei 272°, ohne zu schmelzen (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2373). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter Farbe.

5.7-Dibrom-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_9ON_3Br_2 = C_6H_2Br_2<{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5) \atop NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 456)*. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 297—298° (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2373). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

1-Methyl-5.7-dibrom-isatin $C_9H_5O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2<{CO \atop N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin und Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 791). — Ziegelrotes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: ca. 171°.

4.5.7-Tribrom-isatin $C_8H_2O_2NBr_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4.5.7.4'.5'.7'-Hexabrom-indigo durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, *B.* **43**, 940). — Orangefarbene Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 257—258°. Löslich in siedendem Alkohol und Aceton. — Gibt mit verd. Alkalilaugen in der Kälte violette Alkalisalze, die beim Erwärmen der Lösungen in hellgelbe, krystallinische Salze der 3.5.6-Tribrom-isatinsäure $H_2N\cdot C_6HBr_3\cdot CO\cdot CO_2H$ übergehen. Liefert bei der Destillation mit Kalilauge 2.4.5-Tribrom-anilin.

5-Nitro-isatin $C_8H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 456)*. *B.* Aus Isatin und Salpetersäure (D: 1,5) in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 221529; *C.* **1910** I, 1856; *Frdl.* **10**, 520)[1]. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 253—255° (H. F.). — Kondensiert sich mit Oxindol bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig zu 5-Nitro-isoindigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1384; *Bl.* [4] **15**, 333). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit 6-Amino-3-oxy-thionaphthen oder S-[5-Acetamino-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure und nachfolgende Reduktion und Bromierung: H. F., D.R.P. 221529, 221530; *C.* **1910** I, 1856; *Frdl.* **10**, 520, 521; vgl. *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 1341.

2. ***1.3-Dioxo-isoindolin, Phthalsäureimid, Phthalimid*** $C_8H_5O_2N = C_6H_4<{CO \atop CO}>NH$ *(S. 458)*. *B.* Beim Kochen von Phthalsäurediäthylester mit Harnstoff oder Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung (ROEDER, *B.* **46**, 2564). Beim Erhitzen von Phthalsäure-mononitril auf 180—190° oder in Gegenwart von Thionylchlorid auf 60° (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 517 Anm. 2). Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Harnstoff vgl. HERZOG, *Z. ang. Ch.* **32**, 301; TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **32**, 116. — Bei 20—25° lösen sich in 100 g Wasser 0,06 g, in 100 g Pyridin ca. 14 g (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1401). Dichte und Viscosität von Lösungen in Pyridin bei 25°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **97**, 1939. Absorptionsspektrum von Lösungen in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 43; PRATT, *Philippine J. Sci.* **8**, 405; *C.* **1914** II, 473; in Natriumäthylat-Lösung und in Schwefelsäure: PR. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1343. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 114; *A. ch.* [8] **25**, 354. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 480° Benzonitril (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **38**, 349). Bei Einw. von Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr entsteht Hexahydrophthalimid (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 774). Reduziert man Phthalimid mit Zinkstaub

[1]) Das auf diese Weise erhaltene Präparat soll nach RUPE, STÖCKLIN (*Helv.* **7** [1924], 566; R., KERSTEN, *Helv.* **9** [1926], 580) als 6-Nitro-isatin zu betrachten sein und bei 244° schmelzen; vgl. jedoch auch CALVERY, NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **47** [1925], 3058.

und kalter Natronlauge, so erhält man 3-Oxy-1-oxo-isoindolin; beim Behandeln mit Zinkstaub und siedender Natronlauge und Kochen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung bilden sich Phthalid und wenig Dihydrodiphthalyl (REISSERT, *B.* **46**, 1488; KALLE & Co., D.R.P. 267596; *C.* **1914** I, 199; *Frdl.* **11**, 196; vgl. RUGGLI, R. E. MEYER, *Helv.* **5** [1922], 31). Phthalimid liefert beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Xylol Dithiophthalimid (PRATT, BRILL, *C.* **1915** I, 834). Bei Einw. von Benzalhydrazin bei 130—140° entsteht N.N'-Phthalyl-hydrazin (Syst. No. 3591) (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 244). Beim Erhitzen mit Äthylenoxyd im Rohr auf 170° erhält man N-[β-Oxy-äthyl]-phthalimid (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 820). — $AgC_8H_4O_2N + 2NH_3$ (BRUNI, LEVI, *G.* **46** II, 243). — $TlC_8H_4O_2N$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser (FREUDENBERG, UTHEMANN, *B.* **52**, 1513).

Funktionelle Derivate des Phthalimids.

a) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen.

N-Methyl-phthalimid $C_9H_7O_2N = C_8H_4O_2N \cdot CH_3$ *(S. 461).* *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit N-Methyl-harnstoff (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **32**, 116). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure Methylamin und Phthalsäure (H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 160).

N-Äthyl-phthalimid $C_{10}H_9O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C_2H_5$ *(S. 461).* *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit N-Äthyl-harnstoff (T., B., *Am. Soc.* **32**, 116).

N-[β-Azido-äthyl]-phthalimid $C_{10}H_8O_2N_4 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid beim Kochen mit Natriumazid in verd. Alkohol (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 1279). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 58°.

N-[β-Chlor-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit salzsaurem β-Chlor-propylamin auf etwa 210° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 811). Beim Behandeln von N-[β-Oxy-propyl]-phthalimid mit Phosphorpentachlorid (G., O.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—102°.

N-[γ-Chlor-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ *(S. 462).* *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-kalium mit Trimethylenchlorobromid auf 138° (MYLIUS, *B.* **49**, 1091). — Krystalle (aus Alkohol). F: 67—68°.

N-[β.γ-Dichlor-propyl]-phthalimid $C_{11}H_9O_2NCl_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ *(S. 462).* *B.* Aus N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 821).

N-[β-Brom-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$ *(S. 462).* *B.* Aus N-[β-Oxy-propyl]-phthalimid beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 809). Zur Bildung nach SEITZ (*B.* **24**, 2627) aus N-Allyl-phthalimid durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure vgl. JOHNSON, JONES, *Am.* **45**, 350. — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 110° (JOH., JON.), 110—111° (G., O.). Schwer löslich in siedendem Wasser und in Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (JOH., JON.). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat N-Propenyl-phthalimid (G., O.); dieselbe Verbindung erhält man beim Erwärmen mit Natriumphenolat oder Natriummalonester in Alkohol (JOH., JON.). Beim Erhitzen mit Kaliumbenzoat entsteht N-[β-Benzoyloxy-propyl]-phthalimid (G., O.).

N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ *(S. 462).* Einw. von Aluminiumchlorid in Benzol: v. BRAUN, *B.* **43**, 2843.

N-[β-Chlor-isopropyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-[β-Oxy-isopropyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 812). — Blättchen (aus Ligroin). F: 56—58°.

N-[β-Brom-isopropyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Br$. *B.* Aus N-[β-Oxy-isopropyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 812). — Tafeln (aus Petroläther). F: 59—60°.

N-Vinyl-phthalimid $C_{10}H_7O_2N = C_8H_4O_2N \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalyl-dl-alanylchlorid auf 190—200° unter 200 mm Druck (BACHSTEZ, *B.* **46**, 3087). Entsteht in sehr geringer Menge aus N-[β-Oxy-äthyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd (B.). — Tafeln. F: 86°. Leicht löslich in heißem Wasser und in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei Einw. von Brom in Benzol N-[α.β-Dibrom-äthyl]-phthalimid (S. 371).

N-Propenyl-phthalimid $C_{11}H_9O_2N = C_8H_4O_2N \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[β-Brom-propyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Natriummalonester oder Natriumphenolat in Alkohol (JOHNSON, JONES, *Am.* **45**, 351, 353) oder beim Erhitzen mit Kaliumacetat (GABRIEL,

OHLE, *B.* **50**, 810). Bei Behandlung von α-Phthalimido-buttersäure mit Phosphorpentachlorid (HILDESHEIMER, *B.* **43**, 2797) und Destillation des erhaltenen α-Phthalimido-buttersäurechlorids im Vakuum (GABRIEL, *B.* **44**, 1912). — Gelbe Blättchen und Tafeln (aus Alkohol). F: 151° (JOH., JON.; G., O.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther, Äther und Wasser (JOH., JON.). JOHNSON und JONES erhielten in geringer Menge eine farblose, aus Alkohol + Benzol in Tafeln krystallisierende Modifikation, die bei 150—151° schmilzt und sich in Alkohol sehr leicht, in Benzol mäßig und in Äther schwer löst. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung N-Propenyl-phthalamidsäure (Ergw. Bd. IX, S. 364) (JOH., JON.).

N-Isopropenyl-phthalimid $C_{11}H_9O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus α-Phthalimido-isobuttersäure beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, Entfernen des Phosphoroxychlorids im Vakuum bei 100° und Erhitzen des entstandenen Chlorids auf ca. 200° (GABRIEL, *B.* **44**, 3085). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Benzol N-[α.β-Dibrom-isopropyl]-phthalimid (S. 371). Wird beim Kochen mit verd. Säuren zersetzt.

N-Bromisopropenyl-phthalimid(?) vom Schmelzpunkt 150—151° $C_{11}H_8O_2NBr = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3):CHBr(?)$ oder $C_8H_4O_2N \cdot C(CH_2Br):CH_2(?)$. *B.* Neben N-Bromisopropenyl-phthalimid(?) vom Schmelzpunkt 90—91° aus N-[α.β-Dibrom-isopropyl]-phthalimid (S. 371) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (GABRIEL, *B.* **44**, 3086). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°.

N-Bromisopropenyl-phthalimid(?) vom Schmelzpunkt 90—91° $C_{11}H_8O_2NBr = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_2Br):CH_2(?)$ oder $C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3):CHBr(?)$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Petroläther). F: 90—91° (GABRIEL, *B.* **44**, 3086).

N-Dibromisopropenyl-phthalimid(?) $C_{11}H_7O_2NBr_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_3H_3Br_2$. *B.* Aus α-Phthalimido-isobuttersäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Brom (GABRIEL, *B.* **44**, 3087). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°.

N-Tribromisopropenyl-phthalimid(?) $C_{11}H_6O_2NBr_3 = C_8H_4O_2N \cdot C_3H_2Br_3$. *B.* Aus α-Phthalimido-isobuttersäure beim Erwärmen mit überschüssigem Brom und rotem Phosphor auf ca. 80° (GABRIEL, *B.* **44**, 3088). — Nadeln (aus Ligroin). F: 106—107°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalsäure. Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man N-[α-Carboxy-äthyliden]-phthalamidsäure(?) (Ergw. Bd. IX, S. 364).

N-Allyl-phthalimid $C_{11}H_9O_2N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ *(S. 464)*. Prismen (aus Schwefelkohlenstoff), Krystalle (aus Alkohol). F: 71° (JOHNSON, JONES, *Am.* **45**, 349). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Petroläther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge sowie beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung N-Allyl-phthalamidsäure (Ergw. Bd. IX, S. 364) (JOH., JON., *Am.* **45**, 355).

N-Cyclopropyl-phthalimid $C_{11}H_9O_2N = C_8H_4O_2N \cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Cyclopropylamin beim Erhitzen mit Phthalsäure (GABRIEL, *B.* **44**, 1913). — Tafeln (aus Alkohol). F: 135—136°.

N-[x.x.x-Tribrom-cyclopropyl]-phthalimid $C_{11}H_6O_2NBr_3 = C_8H_4O_2N \cdot C_3H_2Br_3$. *B.* Aus N-Cyclopropyl-phthalimid beim Erwärmen mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **44**, 3090). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°.

β-Phthalimido-α(oder β)-butylen $C_{12}H_{11}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C(C_2H_5):CH_2$ oder $C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäurechlorid durch Erhitzen (FREYTAG, *B.* **48**, 656). — Krystalle. F: 90°. Kp_{16}: 215°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Benzol α.β(oder β.γ)-Dibrom-β-phthalimido-butan (S. 371).

x-Brom-x-phthalimido-α(oder β)-butylen $C_{12}H_{10}O_2NBr = C_8H_4O_2N \cdot C_4H_6Br$. *B.* Aus α.β(oder β.γ)-Dibrom-β-phthalimido-butan beim Erhitzen im Vakuum auf 100° (FREYTAG, *B.* **48**, 657). — Stäbchen (aus Petroläther). F: 92—93°.

γ-Phthalimido-β-amylen $C_{13}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalimido-diäthyl-essigsäurechlorid durch Erhitzen im Vakuum (FREYTAG, *B.* **48**, 656). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Essigsäure). F: 83°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Einw. von Brom in Chloroform: FR. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Phthalimid und Diäthylketon.

N-[α-Camphyl]-phthalimid $C_{18}H_{21}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CH_2 — CH\\ \qquad \|\\ C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit α-Camphylamin (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **32**, 115). — Krystalle (aus Benzol). F: 54°.

N-Phenyl-phthalimid, Phthalanil $C_{14}H_9O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_5$ *(S. 464)*. *B.* Zur Bildung aus Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Anilin vgl. Reissert, Holle, *B.* **44**, 3033. Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Phenylharnstoff oder Phenylthioharnstoff (Tingle, Brenton, *Am. Soc.* **32**, 116). Aus N-Phenyl-N'.N'-phthalylhydrazin bei längerem Erhitzen auf ca. 346° (Chattaway, Cumming, Wilsdon, *Soc.* **99**, 1950). Aus 3-Phenylimino-phthalid bei längerem Aufbewahren, beim Schütteln mit konz. Kaliumcarbonat-Lösung sowie beim Kochen mit Pyridin oder Chinolin (Pummerer, Dorfmüller, *B.* **45**, 292). — F: 210° (Ch., Cu., W.). Dichte und Viscosität einer 3,6%igen Lösung in Pyridin: Dunstan, Mussell, *Soc.* **97**, 1939. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Schwefelsäure: Pratt, *Philippine J. Sci.* **8**, 413; *C.* **1914** II, 473. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Xylol bei Gegenwart von Anilin Thiophthalanil (R., H.).

N-[2.4-Dichlor-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_7O_2NCl_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2.4-Dichlor-anilin auf 180° (Chattaway, Clemo, *Soc.* **109**, 96, 97). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 155°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

N-[4-Brom-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_8O_2NBr = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4Br$ *(S. 465)*. *B.* Aus N-[4-Brom-anilino]-phthalimid beim Erhitzen (Chattaway, Cumming, Wilsdon, *Soc.* **99**, 1951). — F: 204°.

N-[4-Chlor-2-brom-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_7O_2NClBr = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3ClBr$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Chlor-2-brom-anilin auf 180° (Chattaway, Clemo, *Soc.* **109**, 96). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 140°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

N-[2-Chlor-4-brom-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_7O_2NClBr = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3ClBr$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2-Chlor-4-brom-anilin auf 180° (Chattaway, Clemo, *Soc.* **109**, 96). — Prismen (aus Eisessig). F: 165°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

N-[2.4-Dibrom-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_7O_2NBr_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2.4-Dibrom-anilin auf 180° (Chattaway, Clemo, *Soc.* **109**, 97). — Prismen (aus Eisessig). F: 153,5°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

N-[4-Jod-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_8O_2NI = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4I$ *(S. 465)*. Prismen (aus Eisessig). F: 235° (Chattaway, Constable, *Soc.* **105**, 127). Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_8O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 465)*. *B.* Zur Bildung aus N-[2-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure durch Erhitzen vgl. R. Meyer, Lüders, *A.* **415**, 36, 48.

N-[4-Nitro-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_8O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 466)*. *B.* Aus N-[4-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure beim Erhitzen auf 220° (R. Meyer, Lüders, *A.* **415**, 49).

2-Phenyl-3-imino-phthalimidin, Monoimid des Phthalanils $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{C(:NH)}{>}N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Thiophthalanil mit Harnstoff auf 140—150° (Reissert, Holle, *B.* **44**, 3037). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 170°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. Löslich in Natronlauge und in Säuren. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform das Perbromid des 2-[x-Brom-phenyl]-3-bromimino-phthalimidins (S. 366).

2-Phenyl-3-methylimino-phthalimidin, Monomethylimid des Phthalanils $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{C(:N \cdot CH_3)}{>}N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-3-imino-phthalimidin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Natronlauge (Reissert, Holle, *B.* **44**, 3038). — Gelbbraune Blättchen (aus Ligroin). F: 145°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3-phenylimino-phthalimidin, Monoanil des Phthalanils, Phthaldianil $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{C(:N \cdot C_6H_5)}{>}N \cdot C_6H_5$ *(Hptw. Bd. IX, S. 808)*. *B.* Aus Thiophthalanil beim Kochen mit überschüssigem Anilin (Reissert, Holle, *B.* **44**, 3037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150,5°.

2-Phenyl-3-benzylimino-phthalimidin, Monobenzylimid des Phthalanils $C_{21}H_{16}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)}{>}N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-3-imino-phthalimidin beim Kochen mit Benzylchlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (Reissert, Holle, *B.* **44**, 3038). — Hellgelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 120°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

2 - [x - Brom - phenyl] - 3 - bromimino - phthalimidin $C_{14}H_8ON_2Br_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:NBr)}>N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Das Perbromid (s. u.) entsteht aus 2-Phenyl-3-imino-phthalimidin beim Behandeln mit Brom in Chloroform; die freie Verbindung erhält man beim Erhitzen des Perbromids auf 180° (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3040). — Blättchen (aus Eisessig). F: 242°. Löslich in Chloroform und Äther. — Spaltet bei Einw. von Wasser Bromwasserstoff ab. — $C_{14}H_8ON_2Br_2 + 2Br$. Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, löslich in Eisessig, fast unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Äther und Chloroform. Spaltet sehr leicht Brom ab; verliert im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff.

2 - Phenyl - 3 - oximino - phthalimidin, Monoxim des Phthalanils $C_{14}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:N\cdot OH)}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiophthalanil beim Behandeln mit Hydroxylaminsulfat und Soda in heißem Alkohol (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3039). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 246° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Methanol, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Schwefelsäure: PRATT, BRILL, *Philippine J. Sci.* **9**, 113; *C.* **1915** I, 834.

Monoximacetat des Phthalanils $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Monoxim des Phthalanils beim Behandeln mit überschüssigem Acetanhydrid (PRATT, BRILL, *Philippine J. Sci.* **9**, 112; *C.* **1915** I, 834). — Nadeln (aus Methanol). F: 174° (korr.). Absorptionsspektrum: PR., BR.

N-o-Tolyl-phthalimid $C_{15}H_{11}O_2N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 466)*. *B.* Zur Bildung aus Phthalylchlorid durch Behandeln mit o-Toluidin vgl. KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1509. Aus N-o-Tolyl-phthalisoimid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit Alkalien (KU., KO.). Beim Erhitzen von N-o-Toluidino-phthalimid auf ca. 360° (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1952). — Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther entsteht 2-o-Tolyl-3-oxy-3-methyl-phthalimidin neben einem violetten Produkt (KU., KO.).

N - p - Tolyl - phthalimid $C_{15}H_{11}O_2N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 466)*. *B.* Neben N-p-Tolyl-phthalisoimid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) aus Phthalsäuredichlorid und p-Toluidin in Äther bei —10° (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). Aus N-p-Toluidino-phthalimid beim Erhitzen auf ca. 360° (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1951). — F: 204° (CH., CU., W.).

N - Benzyl - phthalimid $C_{15}H_{11}O_2N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 467)*. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid beim Erhitzen mit Benzylharnstoff (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **32**, 116) oder beim Erhitzen mit α-Amino-phenylessigsäure auf 300° (MCKENZIE, BARROW, *Soc.* **103**, 1332). Aus α-Phthalimido-phenylessigsäure beim Erhitzen auf 320—350° (MCK., BA.). — *Darst.* Man erhitzt 2 Mol Phthalimid mit 4 Mol Benzylchlorid in Gegenwart von 1,2 Mol wasserfreiem Kaliumcarbonat am Rückflußkühler auf 190°, entfernt das überschüssige Benzylchlorid durch Destillation mit Wasserdampf und kühlt rasch unter heftigem Schütteln; Ausbeute 72—79% der Theorie (Organic Syntheses **12** [New York 1932], S. 10; vgl. ING, MANSKE, *Soc.* **1926**, 2349). — Gelbe Prismen (aus Alkohol), Krystalle (aus Eisessig). F: 116° (korr.) (Org. Synth.).

N-[2-Nitro-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 467)*. Liefert bei kurzer Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure in heißem Eisessig 2.3(CO)-Benzoylen-3.4-dihydro-chinazolin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N—CO}{N{=}C—C_6H_4}$ (Syst. No. 3573) (GABRIEL, *B.* **45**, 717). Bei ½-stündigem Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Eisessig auf dem Wasserbad erhält man 2.3(CH₂)-Benzylen-3.4-dihydro-chinazolin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N—CH_2}{N{=}C—C_6H_4}$ (Syst. No. 3488).

N - [2.6 - Dinitro - benzyl] - phthalimid $C_{15}H_9O_6N_3 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalimid-kalium mit 2.6-Dinitro-benzylbromid auf 130—135° (REICH, OGANESSIAN, *Bl.* [4] **21**, 119). — Blättchen (aus Alkohol). F: 178°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170—180° 2.6-Dinitro-benzylamin.

N-[β-Chlor-α-phenyl-äthyl]-phthalimid $C_{16}H_{12}O_2NCl = C_8H_4O_2N\cdot CH(CH_2Cl)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit dem Hydrochlorid des β-Chlor-α-phenyläthylamins (GABRIEL, COLMAN, *B.* **47**, 1873). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°.

N - β - Phenäthyl - phthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenäthylamin mit Phthalsäureanhydrid auf 140—150° (JOHNSON, GUEST,

Am. **43**, 319). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133°. — Liefert bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte N-[2.4-Dinitro-β-phenäthyl]-phthalimid und andere Produkte.

N-[2.4-Dinitro-β-phenäthyl]-phthalimid $C_{16}H_{11}O_6N_3 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus N-β-Phenäthyl-phthalimid bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 319). — Tafeln (aus Eisessig). F: 215°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in siedendem Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—150° 2.4-Dinitro-β-phenäthylamin (J., G., *Am.* **43**, 322).

N-[2.3-Dimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus vic.-o-Xylidin beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid oder, neben anderen Produkten, beim Behandeln mit Phthalylchlorid (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

2-[2.3-Dimethyl-phenyl]-3-[2.3-dimethyl-phenylimino]-phthalimidin $C_{24}H_{22}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2]}>N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-di-vic.-o-xylidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 479) bei Einw. von Phosphorpentachlorid (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 123—124°.

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit Phthalsäureanhydrid (BODINUS, *Ch. Z.* **40**, 326; KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510) oder Phthalylchlorid (KU., KO.). Aus N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phthalisoimid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) bei Einw. von Mineralsäuren oder Alkalien (KU., KO.). Aus Phthalsäure-di-asymm.-m-xylidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 485) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (KU., KO.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (KU., KO.), 159,5° (B.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff (KU., KO.).

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3-[2.4-dimethyl-phenylimino]-phthalimidin $C_{24}H_{22}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2]}>N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-di-asymm.-m-xylidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 485) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 149—150°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und p-Xylidin (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). Neben anderen Produkten bei Einw. von p-Xylidin auf Phthalylchlorid in Äther in der Kälte (KU., KO.). Aus N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-phthalisoimid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) bei Einw. von Säuren oder Alkalien (KU., KO.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-3-[2.5-dimethyl-phenylimino]-phthalimidin $C_{24}H_{22}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2]}>N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-di-p-xylidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 489) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 133—134°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ *(S. 468)*. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von Phthalylchlorid auf Pseudocumidin (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510).

2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-3-[2.4.5-trimethyl-phenylimino]-phthalimidin $C_{26}H_{26}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[:N\cdot C_6H_2(CH_3)_3]}>N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Phthalsäure-dipseudocumidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 500) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 136—137°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

2-Phthalimidomethyl-hydrinden $C_{18}H_{15}O_2N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brommethyl-hydrinden mit Phthalimid-kalium auf 180—200° (KENNER, *Soc.* **105**, 2696). — Prismen (aus Eisessig). F: 174°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180—200° 2-Aminomethyl-hydrinden.

N-β-Naphthyl-phthalimid $C_{18}H_{11}O_2N = C_8H_4O_2N\cdot C_{10}H_7$ *(S. 469)*. Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure bei etwa 20° 2-Phthalimido-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid (S. 384) (Höchster Farbw., D.R.P. 292357; *C.* **1916** II, 81; *Frdl.* **13**, 290).

N-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-phthalimid $C_{19}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-naphthylamin-(2) beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 190° (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 515). Aus N-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-phthalamidsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 545) beim Erhitzen auf 180—190° (SCH., N.). — F: 200—201°. — Liefert bei kurzem Kochen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge N-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-phthalamidsäure, bei längerem Kochen Phthalsäure und 1-Methyl-naphthylamin-(2).

N-[4-Methyl-naphthyl-(1)]-phthalimid $C_{19}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-naphthylamin-(1) mit Phthalsäureanhydrid auf 150° (LESSER, *A.* **402**, 21). — Nadeln (aus Eisessig). F: 233—234°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

N-[2-Methyl-naphthyl-(1)]-phthalimid $C_{19}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-naphthylamin-(1) beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid (LESSER, *A.* **402**, 39). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233—234°.

N-[4-Chlor-2-methyl-naphthyl-(1)]-phthalimid $C_{19}H_{12}O_2NCl = C_8H_4O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-methyl-naphthylamin-(1) beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf etwa 200° (LESSER, *A.* **402**, 36). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°.

N-Triphenylmethyl-phthalimid $C_{27}H_{19}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylmethylchlorid mit Phthalimid-kalium auf 200° (v. MEYER, P. FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 523). — Tafeln (aus Alkohol). F: 172°.

b) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen.

N-[β-Oxy-äthyl]-phthalimid, β-Phthalimido-äthylalkohol $C_{10}H_9O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 469)*. *B.* Aus Äthylenoxyd und Phthalimid beim Erhitzen im Rohr auf 170° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 820). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in geringer Menge N-Vinyl-phthalimid (BACHSTEZ, *B.* **46**, 3089).

N-[β-Phenoxy-äthyl]-phthalimid, [β-Phthalimido-äthyl]-phenyl-äther $C_{16}H_{13}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ *(S. 469)*. *B.* Aus N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid beim Kochen mit Natriumphenolat in Alkohol (BACHSTEZ, *B.* **46**, 3088).

N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid, β-Phthalimido-äthylmercaptan $C_{10}H_9O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ *(S. 470)*. *B.* Entsteht in geringer Menge neben der Verbindung $C_6H_4 \langle {CO \cdot NH \cdot CH_2 \atop CO - S - CH_2}$ (Syst. No. 4298) aus Äthylxanthogensäure-[β-phthalimido-äthylester] beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **45**, 1646). — Aus N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalamidsäure (Ergw. Bd. IX, S. 364) beim Schmelzen (G., C., *B.* **45**, 1650). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad „Bis-[β-phthalimido-äthyl]-disulfoxyd" (S. 383) (G., C., *B.* **44**, 3633). Beim Eindampfen mit Natronlauge erhält man N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalamidsäure (G., C., *B.* **45**, 1650).

Methyl-[β-phthalimido-äthyl]-sulfid $C_{11}H_{11}O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid und der Natriumverbindung des Methylmercaptans (SCHNEIDER, *A.* **386**, 337). Aus β-Phthalimido-äthylmercaptan durch Kochen mit Methyljodid in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat (GABRIEL, COLMAN, *B.* **44**, 3632). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 89° (SCH.), 90° (G., C.). — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit siedenden Alkalien und mit Säuren Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfid (SCH.).

Äthyl-[β-phthalimido-äthyl]-sulfid $C_{12}H_{13}O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid und der Natriumverbindung des Äthylmercaptans (SCHNEIDER, *A.* **386**, 339). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39°.

[β-Phthalimido-äthyl]-phenyl-sulfid $C_{16}H_{13}O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenylmercaptan mit N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid in alkoh. Kalilauge (GABRIEL, COLMAN, *B.* **44**, 3632). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59—60°. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure [β-Amino-äthyl]-phenyl-sulfid.

[β-Phthalimido-äthyl]-phenyl-sulfon $C_{16}H_{13}O_4NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid beim Erhitzen mit Benzolsulfinsäure in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat im Rohr auf 100° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **44**, 3631). — Nadeln und Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 185—185,5°.

Thiocarbamidsäure-S-[β-phthalimido-äthylester] $C_{11}H_{10}O_3N_2S = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus N-[β-Rhodan-äthyl]-phthalimid bei Einw. von kalter Schwefelsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* **45**, 1651). — Nadeln (aus Eisessig). F: 149—149,5°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf dem Wasserbad die Verbindung $C_6H_4 \langle {CO \cdot NH \cdot CH_2 \atop CO \cdot S \cdot CH_2}$ (Syst. No. 4298).

N-[β-Rhodan-äthyl]-phthalimid, β-Phthalimido-äthylrhodanid $C_{11}H_8O_2N_2S = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ *(S. 471)*. F: 112,5—113,5° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **45**, 1651). — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure die Verbindung $C_6H_4 \langle {CO \cdot NH \cdot CH_2 \atop CO \cdot S \cdot CH_2}$ (Syst. No. 4298). Beim Behandeln mit Schwefelsäure in der Kälte entsteht Thiocarbamidsäure-S-[β-phthalimido-äthylester] (s. o.).

Äthylxanthogensäure-[β-phthalimido-äthylester] $C_{13}H_{13}O_3NS_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid beim Erwärmen mit äthylxanthogensaurem Kalium in Alkohol auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **45**, 1646). — Nadeln. F: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf dem Wasserbad die Verbindung $C_6H_4 \langle {CO \cdot NH \cdot CH_2 \atop CO \cdot S \cdot CH_2}$ (Syst. No. 4298) und in geringer Menge N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid.

Bis-[β-phthalimido-äthyl]-disulfoxyd $C_{20}H_{16}O_6N_2S_2 = [C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO-]_2$. Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist auf Grund der im Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm. erwähnten Arbeiten als β-Phthalimido-äthan-α-thiosulfonsäure-[β-phthalimido-äthylester] $C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_8H_4O_2$ (S. 383) zu formulieren.

N-[β-Oxy-propyl]-phthalimid, β-Phthalimido-isopropylalkohol $C_{11}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ *(S. 471)*. *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-kalium mit 1-Chlor-propanol-(2) im Rohr auf 170° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 807). Beim Erhitzen von Phthalimid mit Propylenoxyd im Rohr auf 170° (G., O., *B.* **50**, 820). — Tafeln (aus Alkohol). F: 90—91° (G., O., *B.* **50**, 820).

N-[β-Acetoxy-propyl]-phthalimid, [β-Phthalimido-isopropyl]-acetat $C_{13}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem nach HENRY dargestellten Chlorpropylacetat (Ergw. Bd. II, S. 58) beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium auf 170—180° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 808). — Krystalle (aus Ligroin). F: 99—100°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure β-Oxy-propylamin.

N-[β-Benzoyloxy-propyl]-phthalimid, [β-Phthalimido-isopropyl]-benzoat $C_{18}H_{15}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-propanol-(2) mit Kaliumbenzoat im Rohr auf ca. 170°, Lösen des Reaktionsprodukts in rauchender Bromwasserstoffsäure und Erhitzen des erhaltenen [β-Brom-isopropyl]-benzoats mit Phthalimid-kalium auf 170° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 809). Aus N-[β-Brom-propyl]-phthalimid beim Erhitzen mit Kaliumbenzoat (G., O.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115—116°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 140—160° β-Chlor-propylamin. Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure und Eisessig sowie bei aufeinanderfolgender Behandlung mit siedender alkoholischer Kalilauge und siedender 20%iger Salzsäure erhält man β-Oxy-propylamin.

N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_3NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Phthalimid bei 140—150° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 820). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 95—96,5°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad α'-Chlor-α-phthalimido-aceton. Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure erhält man 3-Chlor-1-amino-propanol-(2). Bei Einw. von Natriumjodid in siedendem Alkohol entsteht N-[γ-Jod-β-oxy-propyl]-phthalimid. Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad erhält man N-[β.γ-Dichlor-propyl]-phthalimid. Bei der Umsetzung mit Phthalimid-kalium bei 210° bildet sich β.β'-Diphthalimido-isopropylalkohol.

N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_3NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β.γ-Dioxy-propyl]-phthalimid mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 825). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114° bis 114,5°. — Liefert beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium auf 210° β.β'-Diphthalimido-isopropylalkohol.

N-[γ-Jod-β-oxy-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_3NI = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2I$. *B.* Aus N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid beim Behandeln mit Natriumjodid in siedendem Alkohol (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 821). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°.

N-[β-Mercapto-propyl]-phthalimid, β-Phthalimido-isopropylmercaptan $C_{11}H_{11}O_2NS = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CH_3$ *(S. 472)*. *B.* Beim Erhitzen von β-Amino-isopropylmercaptan mit Phthalsäureanhydrid auf 150—180° (MYLIUS, *B.* **49**, 1096).

Methyl-[β-phthalimido-isopropyl]-sulfid $C_{12}H_{13}O_2NS = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-[β-Mercapto-propyl]-phthalimid beim Kochen mit Methyljodid in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat (MYLIUS, *B.* **49**, 1099). — Krystalle (aus Petroläther). F: 57—58°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester und Alkohol. — Liefert beim Erwärmen erst mit Natronlauge, dann mit rauchender Salzsäure Methyl-[β-amino-isopropyl]-sulfid.

Thiokohlensäure-O-äthylester-S-[β-phthalimido-isopropylester] $C_{14}H_{15}O_4NS = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-[β-Mercapto-propyl]-phthalimid beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat (MYLIUS, *B.* **49**, 1096). — Tafeln (aus Alkohol). F: 111,5—112,5°. Leicht löslich in Essigester und Aceton, löslich in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot NH\cdot CH_2}_{CO—S—CH\cdot CH_3}$ (Syst. No. 4298).

N-[β-Oxy-isopropyl]-phthalimid, β-Phthalimido-propylalkohol $C_{11}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem β-Oxy-isopropylamin mit Natriumäthylat-Lösung, Filtrieren und Zufügen von Phthalsäureanhydrid zum Filtrat (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 812). — Blättchen (aus Essigester). F: 99—101°.

Methyl-[γ-phthalimido-propyl]-sulfid $C_{12}H_{13}O_2NS = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid mit der Natriumverbindung des Methylmercaptans in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (SCHNEIDER, *A.* **375**, 243). — Prismen (aus Alkohol). F: 59—60°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure Methyl-[γ-amino-propyl]-sulfid.

[γ-Phthalimido-propyl]-phenyl-sulfon $C_{17}H_{15}O_4NS = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol mit N-[γ-Jod-propyl]-phthalimid (GABRIEL, COLMAN, *B.* **44**, 3631). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

Äthylxanthogensäure-[γ-phthalimido-propylester] $C_{14}H_{15}O_3NS_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N-[γ-Chlor-propyl]-phthalimid mit äthylxanthogensaurem Kalium in Alkohol (MYLIUS, *B.* **49**, 1092). — Gelbes Öl. — Liefert bei Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure bei 70—80° die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot NH\cdot CH_2}_{CO—S—CH_2}\rangle CH_2$ (Syst. No. 4298) und eine Verbindung $C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$ (s. bei der letztgenannten Verbindung).

Bis-[γ-phthalimido-propyl]-disulfid $C_{22}H_{20}O_4N_2S_2 = [C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S—]_2$ *(S. 473)*. F: 96—97° (MYLIUS, *B.* **49**, 1094).

N-[2-Methoxy-phenyl]-phthalimid $C_{15}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisidin und Phthalsäureanhydrid bei 120—130° im Kohlendioxyd-Strom (PIUTTI, *G.* **40** I, 555). — Prismen. F: 155—156°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

N-[3-Oxy-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_3N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus dem sauren Phthalat des m-Amino-phenols (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 129) beim Erhitzen auf 149° oder beim Kochen mit Wasser (MEDINGER, *J. pr.* [2] **86**, 355, 356). — F: 220°. Fast unlöslich in heißem Wasser.

N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_3N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 473)*. *B.* Aus dem sauren Phthalat des 4-Amino-phenols (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 144) bei längerem Kochen mit Wasser (MEDINGER, *J. pr.* [2] **86**, 356). Neben 2-Oxy-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin (S. 474) beim Erwärmen von Phenolphthalein mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid in alkal. Lösung (ORNDORFF, MURRAY, *Am. Soc.* **39**, 680).

N-[2-Oxy-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(vgl. S. 475)*. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 2-Oxy-benzylamin bei 170° (GABRIEL, *B.* **45**, 724). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°. — Liefert beim Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol N-[2-Oxy-benzyl]-phthalimidin.

N-[β.γ-Dioxy-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{11}O_4N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Glycid und Phthalimid bei 120—130° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 824). — Blättchen (aus Chloroform). F: 111,5—112,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol. —

Liefert bei Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100° N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-phthalimid, bei 170° β.γ-Dibrom-propylamin.

c) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-Verbindungen.

N - Methylmercaptomethyl - phthalimid, Methyl - phthalimidomethyl - sulfid, Phthalimido-dimethylsulfid $C_{10}H_9O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Brom-methyl-phthalimid beim Behandeln mit der Natriumverbindung des Methylmercaptans in Alkohol (SCHNEIDER, *A.* **386**, 348). — Krystalle. F: 114°. Löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methyl-phthalimidomethyl-sulfon. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150—160° erhält man Methylen-bis-methylsulfid, Phthalsäure, Methylmercaptan und Formaldehyd. Die drei letztgenannten Verbindungen bilden sich auch bei Einw. von Säuren oder Alkalien in der Wärme.

Methyl-phthalimidomethyl-sulfon, Phthalimido-dimethylsulfon $C_{10}H_9O_4NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-phthalimidomethyl-sulfid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer wäßriger Lösung (SCHNEIDER, *A.* **386**, 350). — Nadeln (aus Wasser). F: 203°. — Bei der Verseifung wurden Ammoniak, Formaldehyd und Phthalsäure erhalten.

N-[α.β-Dibrom-äthyl]-phthalimid $C_{10}H_7O_2NBr_2 = C_8H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus N-Vinyl-phthalimid bei Einw. von Brom in Benzol (BACHSTEZ, *B.* **46**, 3088). — Nadeln (aus Ligroin). F: 123—124°.

N-[α.β-Dibrom-propyl]-phthalimid $C_{11}H_9O_2NBr_2 = C_8H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Propenyl-phthalimid bei Einw. von Brom in Chloroform (GABRIEL, *B.* **44**, 1913). — Krystalle (aus Ligroin). F: 105—106°. — Liefert beim Kochen mit Wasser und Destillieren nach Zusatz von Natriumacetat Phthalimid und Acetol.

N - [α.γ - Dibrom - propyl] - phthalimid $C_{11}H_9O_2NBr_2 = C_8H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, *B.* **44**, 1906, 1914. — *B.* Aus α-Phthalimido-buttersäure beim Erhitzen mit Brom und Phosphor auf dem Wasserbad (HILDESHEIMER, *B.* **43**, 2801). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. — Liefert beim Kochen mit Wasser und folgenden Destillieren nach Zusatz von Natriumacetat Acetol.

N-[α.β-Dibrom-isopropyl]-phthalimid $C_{11}H_9O_2NBr_2 = C_8H_4O_2N \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Isopropenyl-phthalimid bei Einw. von Brom in Benzol (GABRIEL, *B.* **44**, 3085). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86—89°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zwei N-Bromisopropenyl-phthalimide(?) (F: 150—151° und 90—91°) (S. 364).

α.β (oder β.γ)-Dibrom-β-phthalimido-butan $C_{12}H_{11}O_2NBr_2 = C_8H_4O_2N \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CH_2Br$ oder $C_8H_4O_2N \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Phthalimido-α(oder β)-butylen bei Einw. von Brom in Benzol (FREYTAG, *B.* **48**, 657). — Blättchen (aus Ligroin). F: 77—78°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 100° x-Brom-x-phthalimido-α(oder β)-butylen (S. 364) und eine oberhalb 130° schmelzende Verbindung.

α.α'-Dibrom-α-phthalimido-aceton $C_{11}H_7O_3NBr_2 = C_8H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 5 g Phthalimidoaceton beim Behandeln mit 3 cm³ Brom in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **44**, 1908). Aus α'-Brom-α-phthalimido-aceton bei der Bromierung (G.). — Nadeln (aus Benzol). F: 126—127°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalimid und Brommethylglyoxal (isoliert als Phenylhydrazon). Bei Einw. von Alkalien entsteht Blausäure.

α.α'.α'-Tribrom-α-phthalimido-aceton $C_{11}H_6O_3NBr_3 = C_8H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CO \cdot CHBr_2$. *B.* Aus 2 g Phthalimido-aceton beim Erwärmen mit 3 cm³ Brom in Benzol auf 50—60° (GABRIEL, *B.* **44**, 1910). — Stäbchen (aus Benzol). F: 146—147°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalimid und Dibrommethylglyoxal (isoliert als Phenylhydrazon). Bei Einw. von Alkalien entsteht Blausäure.

α.α'.α'.α' - Tetrabrom - α - phthalimido - aceton $C_{11}H_5O_3NBr_4 = C_8H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CO \cdot CBr_3$. *B.* Aus Phthalimidoaceton beim Erwärmen mit überschüssigem Brom auf 80° (GABRIEL, *B.* **44**, 1911). Aus α.α'.α'-Tribrom-α-phthalimido-aceton beim Erwärmen mit Brom (G.). — Blättchen (aus Benzol). F: 153—154°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalimid und Bromoform. Bei Einw. von Alkalien entsteht Blausäure.

N-Acetonyl-phthalimid, Phthalimidoaceton $C_{11}H_9O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 477)*. Liefert bei der Bromierung je nach den Reaktionsbedingungen α'-Brom-α-phthal-

imido-aceton, α.α'-Dibrom-α-phthalimido-aceton, α.α'.α'-Tribrom-α-phthalimido-aceton oder α.α'.α'.α'-Tetrabrom-α-phthalimido-aceton (GABRIEL, *B.* **44**, 1906).

α'-Chlor-α-phthalimido-aceton $C_{11}H_8O_3NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 822). — Nadeln. F: 139,5°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Methylglyoxal.

α'-Brom-α-phthalimido-aceton $C_{11}H_8O_3NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Phthalimidoaceton bei gelindem Erwärmen mit Brom in Chloroform oder beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid auf 100° (GABRIEL, *B.* **44**, 1906). — Nadeln (aus Benzol). F: 147° bis 148°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalimid und Methylglyoxal. Beim Erhitzen mit Natriumacetat auf 170°, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man α'-Phthalimido-α-oxy-aceton. Bei der Umsetzung mit Phthalimid-kalium bei 170° bildet sich α.α'-Diphthalimido-aceton.

Methyl-[α-phthalimido-äthyl]-keton $C_{12}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Phthalimido-propionyl]-malonsäurediäthylester beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 70° (GABRIEL, *B.* **46**, 1346). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85—86°.

Methyl-[α-phthalimido-isopropyl]-keton $C_{13}H_{13}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von phthalsaurem Silber mit dem Hydrojodid des Methyl-[α-amino-isopropyl]-ketons in Wasser, Eindampfen des Filtrats und Erhitzen des Rückstandes auf 170° (GABRIEL, *B.* **44**, 64). — Nadeln (aus Essigester). F: 105—106° (G., *B.* **44**, 64). — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 100° 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4) (S. 412) (G., *B.* **46**, 1341).

Äthyl-[α-phthalimido-isopropyl]-keton $C_{14}H_{15}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit salzsaurem 2-Amino-2-methyl-pentanon-(3) (GABRIEL, *B.* **46**, 1344; **47**, 2922). — Tafeln (aus Petroläther). F: 70°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 100° 3.5.5-Trimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4) (S. 413) (G., *B.* **47**, 2923).

N-[ω.ω.ω-Trimethyl-acetonyl]-phthalimid, Phthalimidomethyl-tert.-butyl-keton, ω-Phthalimido-pinakolin $C_{14}H_{15}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Brom-pinakolin mit Phthalimid-kalium in verd. Alkohol (WIDMAN, WAHLBERG, *B.* **44**, 2070). — Prismen (aus Methanol). F: 102°. Sehr leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit warmer Kalilauge N-[ω.ω.ω-Trimethyl-acetonyl]-phthalamidsäure (Ergw. Bd. IX, S. 364).

N-[3-Formyl-phenyl]-phthalimid, 3-Phthalimido-benzaldehyd $C_{15}H_9O_3N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man macht eine saure, 3-Amino-benzaldehyd enthaltende Lösung alkalisch und erhitzt den so erhaltenen „Anhydro-m-amino-benzaldehyd" (Höchster Farbw., D. R. P. 62950; *Frdl.* **3**, 62) mit Phthalsäureanhydrid auf 150° (GELMO, *J. pr.* [2] **88**, 813). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 177° (korr.). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit Soda-Lösung und verd. Natronlauge auf dem Wasserbad N-[3-Formyl-phenyl]-phthalamidsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 359). Beim Erhitzen mit starken Alkalien entstehen Phthalsäure und 3-Amino-benzaldehyd.

3-Phthalimido-benzaldoxim $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Phthalimido-benzaldehyd mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (GELMO, *J. pr.* [2] **88**, 816). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212° (korr.; Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, löslich in heißem Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalien.

3-Phthalimido-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_2N_3 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Phthalimido-benzaldehyd beim Behandeln mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (GELMO, *J. pr.* [2] **88**, 815). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 224°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer in heißem Methanol, Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Eisessig, Aceton und Pyridin. — Wird beim Erhitzen mit starken Säuren oder Alkalien zersetzt.

N-[4-Formyl-phenyl]-phthalimid, 4-Phthalimido-benzaldehyd $C_{15}H_9O_3N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von polymerem 4-Amino-benzaldehyd mit Phthalsäureanhydrid auf 160° (GELMO, *J. pr.* [2] **88**, 821). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (korr.). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, sehr schwer löslich in Methanol, Aceton und Chloroform, schwer in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad N-[4-Formyl-phenyl]-phthalamidsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 362).

4-Phthalimido-benzaldoxim $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Phthalimido-benzaldehyd beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (GELMO, *J. pr.* [2] **88**, 823). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 227° (korr.; Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, löslich in heißem Methanol, Alkohol, Eisessig und Pyridin, sehr leicht löslich in Aceton. — Wird beim Erwärmen mit starker Alkalilauge zersetzt.

4-Phthalimido-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_2N_3 = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phthalimido-benzaldehyd beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Essigsäure (GELMO, *J. pr.* [2] **88**, 822). — Citronengelbe Nadeln. F: 235—236° (unscharf). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in heißem Methanol, Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Eisessig und Pyridin. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien.

β-Phthalimido-propiophenon $C_{17}H_{13}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 479)*. *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-kalium mit β-Chlor-propiophenon oder β-Jod-propiophenon auf 130—140° (HALE, BRITTON, *Am. Soc.* **41**, 846). — Leicht löslich in Aceton, Chloroform, und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

N-p-Tolacyl-phthalimid, ω-Phthalimido-4-methyl-acetophenon $C_{17}H_{13}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 479)*. *B.* Beim Erwärmen von Phthalylglycylchlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3555).

α-Phthalimido-butyrophenon $C_{18}H_{15}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-Phthalimido-buttersäure mit Phosphorpentachlorid und Erwärmen des entstandenen Chlorids mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HILDESHEIMER, *B.* **43**, 2798). — Tafeln (aus Ligroin). F: 118°.

α-Phthalimido-isobutyrophenon $C_{18}H_{15}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-Phthalimido-isobuttersäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (GABRIEL, *B.* **44**, 60). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123,5°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit 10%iger Kalilauge und 10%iger Salzsäure α-Amino-isobutyrophenon.

N-[2.4-Dimethyl-5-chloracetyl-phenyl]-phthalimid, ω-Chlor-5-phthalimido-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{18}H_{14}O_3NCl = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phthalimid beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BODINUS, *Ch. Z.* **40**, 326). — F: 193°. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung ein bei 200° schmelzendes Nitroderivat, das bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure in 7.7′-Diphthalimido-4.6.4′.6′-tetramethyl-indigo (Syst. No. 3774) übergeht. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt 238—239°.

ω-Phthalimido-ω-methyl-ω-äthyl-acetophenon $C_{19}H_{17}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäurechlorid beim Kochen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREYTAG, *B.* **48**, 654). — Tafeln (aus Alkohol). F: 79—80°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig ω-Amino-ω-methyl-ω-äthyl-acetophenon.

ε-Phthalimido-4-methyl-caprophenon $C_{21}H_{21}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von ε-Phthalimido-n-capronsäure-chlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3161). — Prismen (aus Alkohol). F: 134°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Kalilauge und mit Salzsäure ε-Amino-4-methyl-caprophenon.

ε-Phthalimido-3.4-dimethyl-caprophenon $C_{22}H_{23}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus ε-Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und o-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3163). — Prismen (aus Alkohol). F: 92°.

ε-Phthalimido-2.5-dimethyl-caprophenon $C_{22}H_{23}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus ε-Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und p-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3164). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82°.

ε-Phthalimido-2.4-dimethyl-caprophenon $C_{22}H_{23}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus ε-Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3164). — Krystalle. F: 71°.

2-Phthalimido-hydrindon-(1) $C_{17}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N\cdot HC{<}^{CH_2}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von α-Phthalimido-hydrozimtsäure-chlorid in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (PFAEHLER, *B.* **46**, 1701). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 191°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 135° 2-Amino-hydrindon-(1).

N-Desyl-phthalimid, ms-Phthalimido-desoxybenzoin $C_{22}H_{15}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 480)*. *B.* Beim Erhitzen von Desylchlorid mit Phthalimid-kalium auf 100° (McKenzie, Barrow, *Soc.* **103**, 1333). Beim Kochen von α-Phthalimido-phenylessigsäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Pfaehler, *B.* **46**, 1700; McK., B.). — Krystalle (aus Alkohol + Pyridin) (McK., B.).

α'-Phthalimido-α-oxy-aceton $C_{11}H_9O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus α'-Brom-α-phthalimido-aceton beim Erhitzen mit Natriumacetat auf 170°, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol (Gabriel, *B.* **44**, 1907). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142.

α'-Phthalimido-α-oximino-aceton $C_{11}H_8O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Phthalimidoacetyl-malonsäure-diäthylester bei 24-stündigem Aufbewahren mit Natriumnitrit in Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern (Bradshaw, Stephen, Weizmann, *Soc.* **107**, 808). — Prismen (aus Benzol). F: 156° (Zers.).

Phthalimido-acetylaceton $C_{13}H_{11}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Brom-phthalimid und der Natriumverbindung des Acetylacetons in Benzol (Scheiber, Haun, *B.* **47**, 3339). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 120—121°. — Wird beim Kochen mit starker Salzsäure zersetzt. Bei Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig entsteht 1-Phenyl-4-phthalimido-3.5-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3712).

N-[2-Methoxy-phenacyl]-phthalimid, ω-Phthalimido-2-methoxy-acetophenon $C_{17}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Chlor-2-methoxy-acetophenon beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium (Tutin, *Soc.* **97**, 2517). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 200,5°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig ω-Amino-2-oxy-acetophenon.

N-[4-Methoxy-phenacyl]-phthalimid, ω-Phthalimido-4-methoxy-acetophenon $C_{17}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium (Tutin, *Soc.* **97**, 2508). — Blättchen (aus Xylol). F: 164° bis 165°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, löslich in Eisessig und siedendem Xylol. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure ω-Amino-4-methoxy-acetophenon.

ε-Phthalimido-4-methoxy-caprophenon $C_{21}H_{21}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus ε-Phthalimido-n-capronsäurechlorid beim Behandeln mit Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Böttcher, *B.* **46**, 3162). — Blättchen (aus Alkohol). F: 104°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit Kalilauge und Salzsäure ε-Amino-4-methoxy-caprophenon.

α-Phthalimido-α-benzoyl-aceton, ω-Phthalimido-ω-acetyl-acetophenon $C_{18}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Brom-phthalimid beim Behandeln mit der Natriumverbindung des Benzoylacetons in Benzol (Scheiber, Haun, *B.* **47**, 3341). — Prismen (aus Methanol). F: 116°. — Wird beim Kochen mit starker Salzsäure zersetzt. Bei Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig entsteht 4-Phthalimido-3(oder 5)-methyl-1.5(oder 1.3)-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3716).

α'-Phthalimido-α.α-diacetyl-aceton, C-Phthalylglycyl-acetylaceton $C_{15}H_{13}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus Phthalylglycylchlorid beim Behandeln mit der Natriumverbindung des Acetylacetons in Äther oder Benzol (Scheiber, *B.* **46**, 1100). Aus O.C-Bis-phthalylglycyl-acetylaceton (S. 376) beim Behandeln mit Natriumäthylat in der Kälte (Sch.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124°. — Löst sich unzersetzt in Natronlauge. Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine rote Färbung.

C-Phthalylglycyl-acetylaceton-monoanil $C_{21}H_{18}O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus O.C-Bis-phthalylglycyl-acetylaceton (S. 376) bei Einw. von Anilin (Scheiber, *B.* **46**, 1101). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 172°.

N-[2.4-Dioxy-phenacyl]-phthalimid, ω-Phthalimido-2.4-dioxy-acetophenon $C_{16}H_{11}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus ω-Phthalimido-2.4-dimethoxy-acetophenon bei kurzem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (Tutin, *Soc.* **97**, 2516). — Prismen (aus Eisessig). F: 270°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge N-[2.4-Dioxy-phenacyl]-phthalamidsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 497). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure erhält man ω-Amino-2.4-dioxy-acetophenon.

N - [2.4 - Dimethoxy - phenacyl] - phthalimid, ω - Phthalimido - 2.4 - dimethoxy-acetophenon $C_{18}H_{15}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ω-Chlor-2.4-dimethoxy-acetophenon[1]) beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium auf 160° (TUTIN, *Soc.* **97**, 2512). — Nadeln (aus Eisessig). F: 188°. Mäßig löslich in Eisessig und siedendem Xylol, schwer löslich oder unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig bei kurzem Kochen ω-Phthalimido-2.4-dioxy-acetophenon, bei längerem Kochen ω-Amino-2.4-dioxy-acetophenon (T., *Soc.* **97**, 2513, 2516).

N - [3.4 - Dimethoxy - phenacyl] - phthalimid, ω - Phthalimido - 3.4 - dimethoxy-acetophenon, ω - Phthalimido - acetoveratron $C_{18}H_{15}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 481)*. *B.* Aus ω-Chlor-3.4-dimethoxy-acetophenon beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium in Xylol auf 130—140° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1051). Entsteht in geringer Menge beim Behandeln von Phthalimidoessigsäure-chlorid mit Veratrol in Nitrobenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (ST., W.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff (ST., W.). — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge N-[3.4-Dimethoxy-phenacyl]-phthalamidsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 498) (ST., W.). Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 150° erhält man 4-Amino-acetyl-brenzcatechin (BAYER & Co., D. R. P. 216640; *C.* **1910** I, 130; *Frdl.* **9**, 1032).

α - Phthalimido - 3.4 - dimethoxy - propiophenon, 4-[α-Phthalimido-propionyl]-veratrol $C_{19}H_{17}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 481)*. Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure α-Amino-3.4-dimethoxy-propiophenon, beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 150—170° α-Amino-3.4-dioxy-propiophenon (BAYER & Co., D. R. P. 216640; *C.* **1910** I, 130; *Frdl.* **9**, 1033).

N - [4.5 - Dimethoxy - 2 - methyl - phenacyl] - phthalimid, ω-Phthalimido-4.5-dimethoxy-2-methyl-acetophenon $C_{19}H_{17}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Chlor-4.5-dimethoxy-2-methyl-acetophenon mit Phthalimid-kalium in Xylol (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1052). Bei der Kondensation von Phthalimidoessigsäure-chlorid mit Homoveratrol in Nitrobenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (ST., W.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 159°. Löslich in Alkohol.

ε - Phthalimido - 2.4 - dimethoxy - caprophenon $C_{22}H_{23}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ε-Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und Resorcindimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3165). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge und darauf mit Salzsäure ε-Amino-2.4-dimethoxy-caprophenon.

ε - Phthalimido - 2.5 - dimethoxy - caprophenon $C_{22}H_{23}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ε-Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und Hydrochinondimethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3166). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge und darauf mit Salzsäure in geringer Menge ε-Amino-2.5-dimethoxy-caprophenon.

ε - Phthalimido - 3.4 - dimethoxy - caprophenon $C_{22}H_{23}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ε-Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und Veratrol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3165). — Nadeln (aus Essigester). F: 147°. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge und darauf mit Salzsäure ε-Amino-3.4-dimethoxy-caprophenon.

α'- Phthalimido - α - acetyl - α - benzoyl - aceton, C-Phthalylglycyl-benzoylaceton $C_{20}H_{15}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus O.C-Bis-phthalylglycyl-benzoylaceton (S. 376) beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung in der Kälte (SCHEIBER, *B.* **46**, 1104). — Krystalle. F: 135°. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

d) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

Phthalimidoessigsäure, Phthalylglycin $C_{10}H_7O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 481)*. *B.* Entsteht neben 2-Thio-hydantoin und Phthalsäure beim Erwärmen von Phthalamidsäure-N-essigsäure mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1133). — Prismen oder Nadeln. F: 192—193° (J., Sc.). — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure N-Anilino-phthalimid (SCHEIBER, *B.* **46**, 1103).

O-Phthalylglycyl-acetylaceton $C_{15}H_{13}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalylglycylchlorid und dem Silbersalz des Acetylacetons in Äther oder Benzol (SCHEIBER, *B.* **46**, 1100, 1102). — Krystalle. F: 107°. Unlöslich in Natronlauge. — Liefert bei Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig Phthalylglycyl-phenylhydrazin. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung erst nach einiger Zeit eine rote Färbung.

---

[1]) Nach einer Privatmitteilung von v. AUWERS ist das von TUTIN (*Soc.* **97**, 2512) erhaltene ω-Chlor-2.4-dimethoxy-acetophenon teilweise entmethyliert.

O-Phthalylglycyl-benzoylaceton $C_{20}H_{15}O_5N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben O.C-Bis-phthalylglycyl-benzoylaceton beim Behandeln von Phthalylglycylchlorid mit dem Natriumsalz des Benzoylacetons in Äther oder Benzol (SCH., *B.* **46**, 1104)). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147° bis 148°. Unlöslich in Natronlauge. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung keine Färbung.

O.C-Bis-phthalylglycyl-acetylaceton $C_{25}H_{18}O_8N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NC_8H_4O_2$. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen von O-Phthalylglycyl-acetylaceton (S. 375) und C-Phthalylglycyl-acetylaceton (S. 374) beim Behandeln von Phthalylglycylchlorid mit dem Natriumsalz des Acetylacetons in Äther oder Benzol (SCH., *B.* **46**, 1100). — Krystalle (aus Essigester), F: 182° (höchster beobachteter Schmelzpunkt); Krystalle (aus Eisessig), F: 168°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit kalter Natriumäthylat-Lösung C-Phthalylglycyl-acetylaceton. Gibt beim Behandeln mit Anilin C-Phthalylglycyl-acetylaceton-monoanil (S. 374). Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht eine Verbindung, der eine der beiden

$C_6H_5\cdot N\cdot C(CH_3)$ | $N:C(CH_3)$ $>C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NC_8H_4O_2$ oder $C_6H_5\cdot N\cdot C$—CH_3 | $N:C$—$CH_2\cdot NC_8H_4O_2$ $>C\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$

obenstehenden Formeln zukommt (Syst. No. 3774). — Die Suspension in Alkohol gibt mit Ferrichlorid allmählich eine rote Färbung.

O.C-Bis-phthalylglycyl-benzoylaceton $C_{30}H_{20}O_8N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NC_8H_4O_2$ oder $C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NC_8H_4O_2$. *B.* Entsteht neben O-Phthalylglycyl-benzoylaceton beim Behandeln von Phthalylglycylchlorid mit dem Natriumsalz des Benzoylacetons in Äther oder Benzol (SCH., *B.* **46**, 1103). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. — Beim Behandeln mit kalter Natriumäthylat-Lösung entstehen Phthalylglycin und C-Phthalylglycyl-benzoylaceton (S. 375). — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung allmählich eine rote Färbung.

Phthalimidoessigsäure - anhydrid, Phthalylglycin - anhydrid $C_{20}H_{12}O_7N_2 = (C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO)_2O$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Phthalylglycylchlorid mit dem Natriumsalz des Acetylacetons in Benzol (SCH., *B.* **46**, 1100, 1103). — Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 242°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Anilin Phthalylglycyl-anilin; reagiert analog mit Phenylhydrazin.

Phthalimidoessigsäure - chlorid, Phthalylglycylchlorid $C_{10}H_6O_3NCl = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot COCl$ *(S. 482)*. Phthalylglycylchlorid liefert beim Behandeln mit dem Natriumsalz des Acetylacetons in kaltem Benzol oder Äther als Hauptprodukt O.C-Bis-phthalylglycyl-acetylaceton neben geringen Mengen von C-Phthalylglycyl-acetylaceton und O-Phthalylglycyl-acetylaceton; in siedendem Benzol entsteht außerdem noch Phthalylglycin-anhydrid; mit dem Silbersalz des Acetylacetons erhält man als Hauptprodukt O-Phthalylglycyl-acetylaceton (SCHEIBER, *B.* **46**, 1100). Gibt mit 2 Mol Natrium-malonester in kaltem Benzol Phthalylglycyl-malonsäurediäthylester (PFAEHLER, *B.* **46**, 1702), mit 1 Mol Natrium-malonester in Benzol Bis-phthalylglycyl-malonsäurediäthylester (GABRIEL, *B.* **47**, 2920; vgl. WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* **103**, 1860) und eine Verbindung $C_{27}H_{22}O_{10}N_2$ (s. u.) (BRADSHAW, ST., W., *Soc.* **107**, 806); beim Behandeln mit etwas mehr als 1 Mol Natrium-malonester in Benzol auf dem Wasserbad, Ansäuern mit Salzsäure und Behandeln mit Wasserdampf entsteht γ-Phthalimido-acetessigsäure-äthylester (G., COLMAN, *B.* **42**, 1244). Bei der Einw. von Natrium-cyanessigester entsteht Phthalylglycyl-cyanessigester (SCH.).

Verbindung $C_{27}H_{22}O_{10}N_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Essigester). F: 176° (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 806). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Aceton. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure entstehen 1-Phenyl-3-phthalimidomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester und Phthalimidoessigsäure-phenylhydrazid.

Phthalimidoessigsäure-anilid, Phthalylglycin-anilid $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalylglycin-anhydrid oder Phthalylglycyl-chlorid und Anilin (SCHEIBER, *B.* **46**, 1103). — Krystalle (aus Eisessig). F: 231—232°.

Phthalimidoessigsäure - phenylhydrazid, Phthalylglycin - phenylhydrazid $C_{16}H_{13}O_3N_3 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Phthalylglycylchlorid (SCHEIBER, *B.* **46**, 1102; BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 808) oder auf O-Phthalylglycyl-acetylaceton (SCH.). — Nadeln (aus Methanol). F: 199° (BR., ST., W.), 192° (SCH.). Schwer löslich in Äther (SCH.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung (BR., ST., W.).

Inaktive α-Phthalimido-propionsäure, Phthalyl-dl-alanin $C_{11}H_9O_4N = C_8H_4O_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 482)*. *B.* Beim Erwärmen von Phthalyl-dl-alanin-äthylester mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BACHSTEZ, *B.* **47**, 3166).

Phthalyl-dl-alanylchlorid $C_{11}H_8O_3NCl = C_8H_4O_2N\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$ *(S. 483)*. Gibt bei der Destillation unter 200 mm Druck bei 190—200° eine geringe Menge N-Vinyl-phthalimid (B., *B.* **46**, 3087).

β-Phthalimido-propionsäure, Phthalyl-β-alanin $C_{11}H_9O_4N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 483)*. *B.* Bei 2-stdg. Schütteln von β-Phthalimido-propionsäure-isoamylester mit 49%iger Bromwasserstoffsäure bei 40° (HALE, BRITTON, *Am. Soc.* **41**, 845). — Krystalle (aus Wasser). F: 150—151°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Eisessig und Äther, schwer in Alkohol, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin.

Isoamylester $C_{16}H_{19}O_4N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von β-Chlor-propionsäure-isoamylester oder β-Jod-propionsäure-isoamylester mit Phthalimidkalium im Rohr auf 130° (H., B., *Am. Soc.* **41**, 844). — Krystalle (aus Alkohol). F: 61°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester, Eisessig und Äther, schwer in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Chlorid $C_{11}H_8O_3NCl = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$ *(S. 483)*. Gibt mit Natrium-malonester in Benzol bei Zimmertemperatur [β-Phthalimido-propionyl]-malonester (PFAEHLER, *B.* **46**, 1705); beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad, Ansäuern mit Salzsäure und Behandeln mit Wasserdampf entsteht [β-Phthalimido-propionyl]-essigsäureäthylester (GABRIEL, COLMAN, *B.* **42**, 1245).

α-Phthalimido-buttersäure $C_{12}H_{11}O_4N = C_8H_4O_2N\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α-Phthalimido-buttersäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HILDESHEIMER, *B.* **43**, 2797). — Krystalle (aus Benzol). F: 94—95° (H.). — Liefert beim Erwärmen mit Brom und rotem Phosphor auf dem Wasserbad N-[α.γ-dibrom-propyl]-phthalimid (H.; vgl. GABRIEL, *B.* **44**, 1914).

α-Phthalimido-isobuttersäure $C_{12}H_{11}O_4N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-isobuttersäure und Phthalsäureanhydrid bei ca. 180° (GABRIEL, *B.* **44**, 59). — Nadeln (aus Benzol oder aus Soda-Lösung mit Salzsäure gefällt). F: 153—154° (G., *B.* **44**, 59). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des entstandenen Chlorids auf 200° N-Isopropenyl-phthalimid (G., *B.* **44**, 3085). Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid oder -bromid und nachfolgenden Erhitzen mit 1 Mol Brom N-Dibromisopropenyl-phthalimid(?) (G., *B.* **44**, 3087). Beim Erwärmen mit überschüssigem Brom und rotem Phosphor auf 80° erhält man N-Tribromisopropenyl-phthalimid(?) (G., *B.* **44**, 3088).

Methylester $C_{13}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man führt α-Phthalimido-isobuttersäure in das entsprechende Chlorid über und kocht dieses mit Methanol (G., *B.* **46**, 1342). — Tafeln (aus Methanol). F: 78°. — Liefert beim Erwärmen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° α-[2-Carbomethoxy-benzamino]-isobuttersäuremethylester.

Anhydrid $C_{24}H_{20}O_7N_2 = [C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO]_2O$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von α-Phthalimido-isobuttersäurechlorid auf Natrium-malonester in siedendem Benzol (G., *B.* **44**, 70 Anm. 1). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Phthalimido-isobuttersäure und α-Phthalimido-isobuttersäurechlorid auf 170° (G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—168,5°.

Chlorid $C_{12}H_{10}O_3NCl = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von α-Phthalimido-isobuttersäure mit Phosphorpentachlorid (GABRIEL, *B.* **44**, 59) oder Thionylchlorid (G., *B.* **46**, 1326 Anm. 1). — Krystalle (aus Ligroin). F: 82—84° (G., *B.* **44**, 60). — Liefert beim Kochen mit Natrium-malonester und Benzol [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonester, [α-Phthalimido-isobuttersäure]-anhydrid und 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^3-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (G., *B.* **44**, 62, 70). Weitere chemische Umsetzungen s. o. im Artikel α-Phthalimido-isobuttersäure.

Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure $C_{13}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Amino-methyl-äthyl-essigsäure und Phthalsäureanhydrid bei 160° (FREYTAG, *B.* **48**, 650). — Nadeln (aus Wasser). F: 141,5—143°. 100 cm³ Wasser lösen bei 100° etwa 0,9 g, bei 22° etwa 0,3 g. — $AgC_{13}H_{12}O_4N$. Krystalle.

Anhydrid $C_{26}H_{24}O_7N_2 = [C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO]_2O$. *B.* Neben [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäurediäthylester beim Behandeln von Natrium-malonester mit Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäurechlorid in Benzol (PFAEHLER, *B.* **46**, 1710). — Würfel (aus Eisessig). F: 183°. Unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{13}H_{12}O_3NCl = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus α-Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure und Phosphorpentachlorid (FREYTAG, *B.* **48**, 654). — Öl. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von β-Phthalimido-α-(oder β)-butylen. Gibt bei Behandlung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ω-Phthalimido-ω-methyl-ω-äthyl-acetophenon und 3.3-Diphenyl-phthalimidin-[methyl-äthyl-essigsäure]-(2).

ε-Phthalimido-n-capronsäure $C_{14}H_{15}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ *(S. 484)*. *B.* Man erhitzt ε-Amino-n-capronsäure mit Phthalsäureanhydrid auf ca. 170° (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3161). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108°.

δ-Phthalimido-α-methyl-n-valeriansäure $C_{14}H_{15}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α-Methyl-α-[γ-phthalimido-propyl]-acetessigsäure-äthylester mit Salzsäure (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 143). — Blättchen (aus Wasser). F: 106—107°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Wird beim Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure auf 190° in Phthalsäure und δ-Amino-α-methyl-n-valeriansäure gespalten. — $Ca(C_{14}H_{14}O_4N)_2 + 5H_2O$. Blättchen oder Täfelchen.

Phthalimido-diäthyl-essigsäure $C_{14}H_{15}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Amino-diäthyl-essigsäure und Phthalsäureanhydrid bei 200° (FREYTAG, *B.* **48**, 650). — Nadeln (aus Wasser). F: 161—162°. — Silbersalz. Krystalle. Bräunt sich bei 218° und schmilzt bei 232° (Zers.).

Anhydrid $C_{28}H_{28}O_7N_2 = [C_8H_4O_2N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO]_2O$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium-malonsäure-dimethylester oder -diäthylester auf Phthalimido-diäthylessigsäurechlorid in Benzol (PFAEHLER, *B.* **46**, 1706, 1708). — Würfel (aus Eisessig). F: 229° bis 230°. — Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser oder Phosphorpentachlorid.

Chlorid $C_{14}H_{14}O_3NCl = C_8H_4O_2N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Phthalimido-diäthyl-essigsäure und Phosphorpentachlorid (FREYTAG, *B.* **48**, 651). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73—75° (F.). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum γ-Phthalimido-β-amylen (F.). Gibt bei Behandlung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ohne Wärmezufuhr neben harzigen Produkten das Lacton der [3-Oxy-3-phenyl-phthalimidyl-(2)]-diäthyl-essigsäure (Syst. No. 4298), beim Erhitzen auf dem Wasserbad 3.3-Diphenyl-phthalimidin-[diäthyl-essigsäure]-(2) (F.). Beim Behandeln mit 2 Mol Natrium-malonester in Benzol entstehen [Phthalimido-diäthylacetyl]-malonsäure-diäthylester, [Phthalimido-diäthyl-essigsäure]-anhydrid und 5.5-Diäthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3367) (PFAEHLER, *B.* **46**, 1706, 1709).

2-Phthalimido-benzoesäure-methylester $C_{16}H_{11}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf [2-Phthalimido-benzoyl]-malonsäure-dimethylester (GABRIEL, LÖWENBERG, *B.* **51**, 1496). Beim Erwärmen von 2-Phthalimido-benzoesäure-chlorid mit Natriummethylat-Lösung (G., L.). — Krystalle (aus Methanol). F: 160—162°. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

2-Phthalimido-benzoesäure-äthylester $C_{17}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf [2-Phthalimido-benzoyl]-malonsäure-diäthylester (G., L., *B.* **51**, 1499). — Prismen. F: 108—109°.

2-Phthalimido-benzoylchlorid $C_{15}H_8O_3NCl = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 2-Phthalimido-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid (G., L., *B.* **51**, 1495). — Säulen (aus Benzol). F: 152—153°.

N-[4-Cyan-phenyl]-phthalimid, 4-Phthalimido-benzonitril $C_{15}H_8O_2N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus N-[4-Cyan-phenyl]-phthalamidsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Behandeln mit Essigsäureanhydrid (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **34**, 699). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Nitrobenzol, Chloroform, Aceton und siedendem Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser. Ist sublimierbar und mit Wasserdampf flüchtig.

α-Phthalimido-phenylessigsäure $C_{16}H_{11}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 486)*. F: 170,5—171,5° (MCKENZIE, BARROW, *Soc.* **103**, 1332). — Liefert beim Erhitzen auf 320° bis 350° N-Benzyl-phthalimid.

Chlorid $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von α-Phthalimido-phenylessigsäure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (MCKENZIE, BARROW, *Soc.* **103**, 1333) oder mit Phosphorpentachlorid (PFAEHLER, *B.* **46**, 1705). — Krystalle (aus Benzol). F: 141—143° (PF.).

α-Phthalimido-β-phenyl-propionsäure, α-Phthalimido-hydrozimtsäure $C_{17}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-[2-Carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure auf 160—170° (PFAEHLER, *B.* **46**, 1701). — F: 176—177°.

Chlorid $C_{17}H_{12}O_3NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus α-Phthalimido-hydrozimtsäure und Phosphorpentachlorid (PF., *B.* **46**, 1701). — Krystalle (aus Benzol). F: 131—132°. — Gibt bei Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad 2-Phthalimido-hydrindon-(1).

2-Phthalimido-zimtsäure $C_{17}H_{11}O_4N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 2-Amino-zimtsäure bei 210—250° (GABRIEL, *B.* 49, 1608). — Prismen (aus Eisessig). F: 240—241°.

Amid $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man kocht 2-Phthalimido-zimtsäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid und behandelt das erhaltene Säurechlorid in Benzol mit Ammoniak (G., *B.* 49, 1609). — Platten und Prismen (aus Alkohol). F: 258—260°. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-methylalkoholischer Natriumhypochlorit-Lösung, Umsetzen des Rückstandes mit warmer Salzsäure und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Kalilauge Indol.

γ-Phthalimido-α-oxy-buttersäure $C_{12}H_{11}O_5N = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-γ-phthalimido-buttersäure mit Natriumacetat-Lösung (G., *B.* 43, 3272 Anm. 2), mit Calciumcarbonat und Wasser (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* 42, 4880; F., GÖDDERTZ, *B.* 43, 3274) oder besser mit Bariumcarbonat und Wasser (F., G.). — Bitter schmeckende Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 100°, wasserfrei bei 144—145° (korr.); leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther und kaltem Benzol (F., G.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure γ-Amino-α-oxy-buttersäure (F., G.). — $Ca(C_{12}H_{10}O_5N)_2 + 6H_2O$. Bitter schmeckende Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen; unlöslich oder sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (F., G.). — $Ba(C_{12}H_{10}O_5N)_2 + 6H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser) (F., G.).

Phthalimidomalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{15}O_6N = C_8H_4O_2N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 487)*. *B.* Durch Eintragen einer alkoh. Lösung von Natrium-malonester in eine Malonester enthaltende äther. Suspension von N-Brom-phthalimid (SCHEIBER, HAUN, *B.* 47, 3338).

Phthalimido-[4-methoxy-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{23}H_{23}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Phthalimidomalonsäure-diäthylesters und Anisylbromid in Xylol bei 145° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 105, 1152). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 83°. — Liefert beim Kochen mit Bariumoxyd und verd. Alkohol [2-Carboxy-benzamino]-[4-methoxy-benzyl]-malonsäure. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175° entsteht dl-Tyrosin.

[2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-malonsäure-dimethylester $C_{21}H_{17}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3):C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Phthalimidobenzoylmalonsäure-dimethylesters und Methyljodid in Aceton im Rohr bei 100° (GABRIEL, LÖWENBERG, *B.* 51, 1497). — Krystalle (aus Methanol). F: 148—149°. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure Phthalsäure und Anthranilsäure. Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 4-Oxo-2-[2-carboxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3).

[2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-malonsäure-diäthylester $C_{23}H_{21}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Phthalimido-benzoyl-malonsäure-diäthylesters, Methyljodid und Aceton im Rohr bei 100° (G., L., *B.* 51, 1500). — Prismen. F: 104—106°. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 4-Oxo-2-[2-carboxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3).

[2-Phthalimido-α-äthoxy-benzal]-malonsäure-diäthylester $C_{24}H_{23}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Phthalimido-benzoylmalonsäure-diäthylesters, Äthyljodid und Aceton im Rohr bei 100° (G., L., *B.* 51, 1500). — Säulen (aus Alkohol). F: 89—90°.

[2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-malonsäure-äthylester-nitril, [2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-cyanessigsäure-äthylester $C_{21}H_{16}O_5N_2 = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des [2-Phthalimido-benzoyl]-cyanessigsäureäthylesters und Methyljodid in Aceton im Rohr bei 100° (GABRIEL, *B.* 51, 1502). — Säulen oder Krystallkörner (aus Alkohol). F: 173—174°. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 2-Amino-4-oxy-chinolin.

e) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Oxy-oxo-carbonsäuren.

α-Phthalimido-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_5N = C_8H_4O_2N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Brom-phthalimid und Natrium-acetessigester in Benzol, Äther oder Alkohol + Äther (SCHEIBER, HAUN, *B.* 47, 3337). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 94°. Löslich in Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit starker Salzsäure Phthalsäure und α-Aminoacetessigsäureäthylester. Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig 1-Phenyl-4-phthalimido-

3-methyl-pyrazolon-(5) und α-[2-Phenylhydrazinoformyl-benzamino]-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon(?) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 103).

γ-Phthalimido-acetessigsäure, Phthalylglycyl-essigsäure $C_{12}H_9O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalylglycyl-essigsäureäthylester beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—72° (GABRIEL, *B.* **47**, 2921). — Nadeln (aus Chloroform). F: ca. 123—124° (Zers.). Schwer löslich in Chloroform und Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und Phthalimido-aceton. — Gibt mit Ferrichlorid eine violettbraunrote Lösung.

γ-Phthalimido-acetessigsäure-äthylester, Phthalylglycyl-essigsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 490)*. *B.* Beim Erhitzen von Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester mit Wasser auf 100° (PFAEHLER, *B.* **46**, 1704; vgl. a. GABRIEL, COLMAN, *B.* **42**, 1244). — F: 110° (PF.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—72° Phthalylglycyl-essigsäure (G., *B.* **47**, 2921). Liefert bei Behandlung mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur γ-[2-Carboxy-benzamino]-acetessigsäureäthylester (G.).

S. 490 Z. 14 v. u. hinter: „Benzol" füge ein: „und nachfolgenden Erhitzen mit verdünnter Salzsäure".

α.α-Dibrom-γ-phthalimido-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{11}O_5NBr_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Phthalimido-acetessigsäureäthylester und Brom in Chloroform (PFAEHLER, *B.* **46**, 1074). — F: 87—88°.

[β-Phthalimido-propionyl]-essigsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 490)*. *B.* Beim Kochen von [β-Phthalimido-propionyl]-malonsäure-diäthylester mit Wasser (PFAEHLER, *B.* **46**, 1705; vgl. a. GABRIEL, COLMAN, *B.* **42**, 1245). — F: 121—122° (PF.).

S. 490 Z. 9 v. u. hinter: „Benzol" füge ein: „und nachfolgenden Erhitzen mit verdünnter Salzsäure".

[α-Phthalimido-isobutyryl]-essigsäure-amid $C_{14}H_{14}O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Phthalimido-isobutyryl]-essigsäure-nitril beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (GABRIEL, *B.* **46**, 1350). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: ca. 130°. — Beim Erhitzen auf ca. 170°, beim Verreiben mit Soda-Lösung oder beim Versetzen der Lösung in Wasser oder Alkohol mit etwas Ammoniak oder Piperidin entsteht 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-amid.

[α-Phthalimido-isobutyryl]-essigsäure-nitril $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von [α-Phthalimido-isobutyryl]-cyanessigsäureäthylester mit verd. Salzsäure (G., *B.* **46**, 1349). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Löslich in verd. Ammoniak. — Liefert beim Erwärmen mit Ammoniak, Natronlauge oder Soda-Lösung 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-nitril. Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) Phthalsäure und Methyl-[α-amino-isopropyl]-keton. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entsteht bei Zimmertemperatur [α-Phthalimido-isobutyryl]-essigsäureamid, bei 100° γ-[2-Carboxy-benzamino]-isobutyrylessigsäureamid.

δ-Phthalimido-α-methyl-α-acetyl-n-valeriansäure-äthylester, α-Methyl-α-[γ-phthalimido-propyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{18}H_{21}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Methyl-acetessigester, Natriumäthylat-Lösung und N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid auf dem Wasserbad (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 133). — Gelbliches Öl. Wurde nicht ganz rein erhalten. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,10) und nachfolgenden Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Rohr auf 185—190° Phthalsäure, 2.3-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, δ-Phthalimido-α-methyl-n-valeriansäure, δ-Amino-α-methyl-n-valeriansäure und 2-Oxo-3-methyl-piperidin.

Phthalimidoacetyl-malonsäure-diäthylester, Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester $C_{17}H_{17}O_7N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol Phthalylglycylchlorid und 2 Mol Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol (PFAEHLER, *B.* **46**, 1702). Durch Einw. von Kaliumäthylat-Lösung auf Bis-phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* **103**, 1860; vgl. GABRIEL, *B.* **47**, 2921). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 68—68,5° (PF.; G.), 70° (W., ST., A.). Schwer löslich in Wasser mit saurer Reaktion (PF.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 100° γ-Phthalimido-acetessigsäure-äthylester (PF.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Aminoaceton (PF.). Beim Kochen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht Phthalylglycin (PF.). Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit in alkal. Lösung und Zusatz von verd. Schwefelsäure zu der Flüssigkeit α'-Phthalimido-α-oximino-aceton (BRADSHAW, ST., W., *Soc.* **107**, 808). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure entsteht 1-Phenyl-3-phthalimidomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (BR., ST., W., *Soc.* **107**, 807). Das Natriumsalz gibt beim Kochen mit Phthalylglycylchlorid

in Benzol Bis-phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester (G.). — Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester gibt mit Ferrichlorid eine tief purpurfarbene Lösung (Pf.; W., St., A.; G.). — $NH_4C_{17}H_{16}O_7N$. Krystalle. Zersetzt sich von 210° ab und schmilzt bei 255—260° (Pf.). — $NaC_{17}H_{16}O_7N$. Nadeln (Pf.).

Phthalimidoacetyl - malonsäure - äthylester - nitril, Phthalylglycyl - cyanessigsäure - äthylester $C_{15}H_{12}O_5N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Bromtitration: Scheiber, Reckleben, *B.* **46**, 2420. — *B.* Aus 1 Mol Phthalylglycylchlorid und 2 Mol Natrium-cyanessigester in Benzol (Sch., *B.* **46**, 1104; Pfaehler, *B.* **46**, 1704). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149° (Pf.), 149° (Sch.). Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonaten (Sch.). — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalsäure (Pf.). Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Alkohol Phthalylglycylphenylhydrazin, in Eisessig bei 8-tägigem Aufbewahren eine Verbindung $C_{31}H_{20}O_5N_4$ (?) (s. u.) (Sch.). — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung (Sch.).

Verbindung $C_{31}H_{20}O_5N_4$ (?). *B.* s. o. — F: 156° (Scheiber, *B.* **46**, 1105). Löslich in Soda-Lösung. — Reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte. Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht Phthalylglycylcyanessigsäureäthylester.

Phthalimidoacetyl - chlormalonsäure - diäthylester $C_{17}H_{16}O_7NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalylglycylchlorid und der Kaliumverbindung des Chlormalonsäure-diäthylesters in Benzol (Weizmann, Stephen, Agashe, *Soc.* **103**, 1861). Aus Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester und Chlor in Chloroform (Pfaehler, *B.* **46**, 1703). — Nadeln (aus Methanol). F: 99° (W., St., A.), 95—96° (Pf.). — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht Phthalylglycin (W., St., A.).

Phthalimidoacetyl - brommalonsäure - diäthylester $C_{17}H_{16}O_7NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester und 1 Mol Brom in Chloroform (Pfaehler, *B.* **46**, 1703). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—122,5°.

[α-Phthalimido-propionyl]-malonsäure-diäthylester, [Phthalyl - alanyl] - malonsäure-diäthylester $C_{18}H_{19}O_7N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalylalanylchlorid und Natrium-malonsäurediäthylester in Benzol (Gabriel, *B.* **46**, 1344). — Tafeln (aus Alkohol). F: 73—74°. — Gibt beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure Phthalsäure und Methyl-[α-amino-äthyl]-keton. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 70° Methyl-[α-phthalimido-äthyl]-keton. — $NaC_{18}H_{18}O_7N$. Hellgelbe Krystalle. Löst sich in Wasser mit gelber Farbe.

[β-Phthalimido-propionyl]-malonsäure-diäthylester $C_{18}H_{19}O_7N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Phthalimido-propionylchlorid und Natrium-malonester in Benzol (Pfaehler, *B.* **46**, 1705). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°. Reagiert stark sauer. — Gibt beim Kochen mit Wasser [β-Phthalimido-propionyl]-essigsäure-äthylester. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

[α - Phthalimido - isobutyryl] - malonsäure - dimethylester $C_{17}H_{17}O_7N = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol α-Phthalimido-isobutyryl-chlorid und 2 Mol Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol (Gabriel, *B.* **46**, 1336). — Krystalle (aus Methanol). F: 91° (G., *B.* **46**, 1336). — Gibt mit konz. Schwefelsäure unter schwacher Kühlung 1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester (G., *B.* **47**, 3034). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Methyljodid und Aceton Methyl-[α-phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester (G., *B.* **46**, 1343). Beim Erwärmen mit Natriummethylat-Lösung entsteht 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester; analog verläuft die Reaktion mit Natriumäthylat-Lösung (G. *B.* **46**, 1336, 1339). Gibt beim Kochen mit Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^3-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester (G., *B.* **46**, 1340). — Mit Ferrichlorid entsteht eine kirschrote Färbung (G., *B.* **46**, 1336).

[α - Phthalimido - isobutyryl] - malonsäure - diäthylester $C_{19}H_{21}O_7N = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol α-Phthalimido-isobutyrylchlorid und 2 Mol Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol bei Zimmertemperatur (Gabriel, *B.* **44**, 62; **46**, 1326). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76—77,5°; leicht löslich in heißem Alkohol und Äther (G., *B.* **44**, 63). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) 2-Amino-2-methyl-butanon-(3) (G., *B.* **44**, 63). Das Natriumsalz gibt beim Kochen mit Wasser 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^3-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (Immendörfer, *B.* **48**, 615), beim Erwärmen mit Methanol bezw. Alkohol den Methyl- bezw. Äthylester des 1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylesters (G., *B.* **46**, 1327, 1332). — $NaC_{19}H_{20}O_7N$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe und alkal. Reaktion (G., *B.* **46**, 1327).

[α- Phthalimido- isobutyryl]- malonsäure- äthylester- nitril, [α- Phthalimido- isobutyryl] - cyanessigsäureäthylester $C_{17}H_{16}O_5N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Phthalimido-isobutyrylchlorid und Natrium-cyanessigester in Benzol

(GABRIEL, *B.* **46**, 1348). — Blätter (aus Alkohol). F: 111°. Reagiert stark sauer. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonaten. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure [α-Phthalimido-isobutyryl]-essigsäurenitril. — $NH_4C_{17}H_{15}O_5N_2 + H_2O$. Säulen. Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Hellgelbes Pulver. Löslich in Wasser mit gelber Farbe. — $Cu(C_{17}H_{15}O_5N_2)_2$. Hellblaues Krystallpulver.

[Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester $C_{18}H_{19}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalimido-methyl-äthyl-acetylchlorid und Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol (PFAEHLER, *B.* **46**, 1713). — Nadeln (aus Methanol). F: 98—99° (PF.). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung 1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester (GABRIEL, *B.* **47**, 3039). Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung bei Zimmertemperatur 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester; reagiert analog mit Natriumäthylat (PF.). — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine blutrote Färbung (PF.).

[Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäurediäthylester $C_{20}H_{23}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalimido-methyl-äthyl-acetylchlorid und Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol, neben dem Anhydrid der Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure (PF., *B.* **46**, 1710). — Fast farbloses Öl. — Reagiert mit Natrium-alkylat-Lösungen analog der vorangehenden Verbindung.

[Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-äthylester-nitril, [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-cyanessigsäureäthylester $C_{18}H_{18}O_5N_2 = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phthalimido-methyl-äthyl-acetylchlorid und Natrium-cyanessigester in Benzol (PF., *B.* **46**, 1714). — Krystalle. F: 140°. — Spaltet beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd ab.

Methyl-[α-phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester $C_{18}H_{19}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des Phthalimido-isobutyryl-malonsäure-dimethylesters mit Methyljodid in Aceton (GABRIEL, *B.* **46**, 1343). Aus Phthalimido-isobutyrylchlorid und dem Natriumsalz des Isobernsteinsäure-dimethylesters in Benzol (G., *B.* **46**, 1343). — Prismen (aus Methanol). F: 121° (G., *B.* **46**, 1343). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 2-Amino-2-methyl-pentanon-(3) (G., *B.* **46**, 1343). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entsteht α-Phthalimido-isobuttersäure (G., *B.* **47**, 3039).

Methyl-[α-phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester $C_{20}H_{23}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylesters mit Methyljodid und Aceton im Rohr (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 616 Anm. 1). — Platten (aus Alkohol). F: 133°.

[Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester $C_{19}H_{21}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalimido-diäthyl-acetylchlorid und Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol, neben dem Anhydrid der Phthalimido-diäthyl-essigsäure (PFAEHLER, *B.* **46**, 1708). — Prismen (aus Methanol). F: 97—98°. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

[Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-diäthylester $C_{21}H_{25}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus 1 Mol Phthalimido-diäthyl-acetylchlorid und 2 Mol Natrium-malonester in Benzol (PF., *B.* **46**, 1706). — Prismen (aus Alkohol). F: 72—73°. Sehr schwer löslich in Ammoniak. Die wäßr. Lösung reagiert sehr schwach sauer. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) 3-Amino-3-äthyl-pentanon-(2). Verhalten beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung: PF.

Methyl-[phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester $C_{19}H_{21}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylesters in Aceton mit Methyljodid (PFAEHLER, *B.* **46**, 1715). — Würfel oder Prismen (aus Methanol). F: 104°. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Amino-3-methyl-hexanon-(4).

Methyl-[phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester $C_{20}H_{23}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des [Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylesters mit Methyljodid in Aceton (PF., *B.* **46**, 1708). — Nadeln (aus Methanol). F: 113—114°.

[2-Phthalimido-benzoyl]-malonsäure-dimethylester $C_{20}H_{15}O_7N = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-malonsäure-dimethylester und 2-Phthalimido-benzoylchlorid in Benzol (GABRIEL, LÖWENBERG, *B.* **51**, 1495). — Prismen (aus Aceton). F: 159° bis 161°. Schwer löslich in Aceton und Methanol. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoff-

säure Phthalsäure und 2-Amino-acetophenon. Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit Methyljodid in Aceton im Rohr auf 100° [2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-malonsäure-dimethylester (S. 379). Liefert mit Natriummethylat-Lösung bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen 2-Phthalimido-benzoesäure-methylester und N-[2-Carboxy-benzoyl]-anthranilsäuremethylester. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine kirschrote Färbung. — $NaC_{20}H_{14}O_7N$. Gelbliche Nadeln. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

[2-Phthalimido-benzoyl]-malonsäure-diäthylester $C_{22}H_{19}O_7N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-malonsäure-diäthylester und 2-Phthalimido-benzoylchlorid in Benzol (G., L., *B.* **51**, 1499). — Prismen (aus Methanol). F: 101—107°. Löslich in Methanol, Alkohol, Essigester und Eisessig. — Wird durch Jodwasserstoffsäure in Phthalsäure und 2-Amino-acetophenon gespalten. Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung 2-Phthalimido-benzoesäureäthylester und N-[2-Carboxy-benzoyl]-anthranilsäureäthylester. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine kirschrote Färbung.

[2-Phthalimido-benzoyl]-malonsäure-äthylester-nitril, [2-Phthalimido-benzoyl]-cyanessigsäureäthylester $C_{20}H_{14}O_5N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-cyanessigsäureäthylester und 2-Phthalimido-benzoylchlorid in Benzol (GABRIEL, *B.* **51**, 1501). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179°. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösung. — Gibt mit 2 Mol Alkalilauge 2-[2-Carboxy-benzamino]-benzoylcyanessigsäure-äthylester. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 2-Amino-4-oxy-chinolin, 2.4-Dioxy-chinolin und Phthalsäure. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine braunrote Färbung. — Ammoniumsalz. Gelbe Prismen. — $AgC_{20}H_{13}O_5N_2$. Pulver.

[α-Phthalimido-phenacetyl]-malonsäure-diäthylester $C_{23}H_{21}O_7N = C_8H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Phthalimido-phenylessigsäure-chlorid und Natrium-malonester in Benzol (PFAEHLER, *B.* **46**, 1705). — Blättchen und Prismen (aus Alkohol). F: 104—105°. Reagiert sehr schwach sauer. — Gibt beim Erhitzen mit starker Salzsäure und Eisessig auf 100° α-Amino-α-phenyl-aceton. — Liefert mit Ferrichlorid-Lösung eine rote Färbung.

Benzyl-phthalimidoacetyl-malonsäure-diäthylester $C_{24}H_{23}O_7N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Phthalylglycylmalonsäure-diäthylesters mit Benzylchlorid auf 185° (PF., *B.* **46**, 1703). — Würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

f) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Oxy-sulfinsäuren und Oxy-sulfonsäuren.

β-Phthalimido-äthan-α-sulfinsäure $C_{10}H_9O_4NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von β-Phthalimido-äthan-α-thiosulfonsäure-[β-phthalimido-äthylester] mit Aluminiumchlorid und Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser oder durch Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **44**, 3634). Aus β-Phthalimido-äthan-α-sulfonsäurechlorid beim Behandeln mit Zinkstaub und Alkohol (G., C.). — Blättchen (aus Wasser). F: 149—149,5° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Phthalsäure, β-Phthalimido-äthan-α-thiosulfonsäure-[β-phthalimido-äthylester] und Taurin.

β-Phthalimido-äthan-α-sulfonsäuremethylester, N.N-Phthalyl-taurin-methylester $C_{11}H_{11}O_5NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von β-Phthalimido-äthan-α-sulfonsäurechlorid mit Natriummethylat-Lösung (G., C., *B.* **44**, 3630). — Blättchen (aus Methanol). F: 103—104°.

β-Phthalimido-äthan-α-sulfonsäurechlorid, N.N-Phthalyl-taurin-chlorid $C_{10}H_8O_4NClS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phthalyltaurin mit Phosphorpentachlorid (G., C., *B.* **44**, 3629). — Platten (aus Benzol). F: 160°. Ist sehr beständig gegen heißes Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub in kaltem Alkohol β-Phthalimido-äthan-α-sulfinsäure.

β-Phthalimido-äthan-α-thiosulfonsäure-[β-phthalimido-äthylester], „Bis-[β-phthalimido-äthyl]-disulfoxyd" $C_{20}H_{16}O_6N_2S_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_8H_4O_2$[1]. *B.* Aus N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **44**, 3633). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 155—156°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Eisessig auf 140° Bis-[β-amino-äthyl]-disulfid neben anderen Produkten. Beim Kochen mit Zinkstaub in Alkohol

[1]) Zur Konstitution von Disulfoxyden vgl. Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm.

sowie beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser erhält man β-Phthalimido-äthan-α-sulfinsäure.

2-Phthalimido-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_{18}H_{10}O_4NClS = C_8H_4O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus N-β-Naphthyl-phthalimid und Chlorsulfonsäure bei 20° (Höchster Farbw., D. R. P. 292357; *C.* **1916** II, 81; *Frdl.* **13**, 290). — Krystalle (aus Eisessig). Sintert bei 204—205°, schmilzt bei ca. 260°.

g) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Oxy-aminen, Oxy-oxo-aminen, Amino-oxy-carbonsäuren und Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.

α-Methylanilino-β-phthalimido-äthan, N-[β-Methylanilino-äthyl]-phthalimid $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 491).* *B.* Aus Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin und Phthalimid-kalium bei 145—150° (v. Braun, Heider, E. Müller, *B.* **51**, 275). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 109°. — Verhalten beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge: v. B., H., M.

Hydroxymethylat $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{19}O_2N_2\cdot I$. *B.* Aus N-[β-Methylanilino-äthyl]-phthalimid und Methyljodid bei 100° (v. Br., H., M., *B.* **51**, 275). F: 165°. Schwer löslich in Alkohol.

α.β-Diphthalimido-äthan, N.N'-Äthylen-di-phthalimid $C_{18}H_{12}O_4N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_8H_4O_2$ *(S. 492).* *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Äthylendiamin beim Erhitzen im Rohr auf 250° oder bei längerem Kochen in Alkohol (Bistrzycki, Schmutz, *A.* **415**, 22). Aus N-[β-Phthalimido-äthyl]-phthalimidin durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig (B., Sch.). Beim Kochen von N.N'-Äthylen-di-phthalimidin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (B., Sch.). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 232—233°; ziemlich schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (B., Sch.). — Liefert beim Kochen mit Kalilauge Äthylen-bis-phthalamidsäure (Gabriel, Weiner, *B.* **21**, 2670 Anm.; B., Sch.).

N-[β-Phthalimido-äthyl]-phthalimidin, N.N'-Äthylen-phthalimidin-phthalimid $C_8H_{14}O_3N_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{<}{CH_2 \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus N.N'-Äthylen-di-phthalimidin durch Erwärmen mit 1,3 Mol Chromtrioxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (Bistrzycki, Schmutz, *A.* **415**, 21). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 190—191°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser. — Liefert bei weiterer Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig N.N'-Äthylen-di-phthalimid. Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge N-[β-(2-Carboxy-benzamino)-äthyl]-phthalimidin (S. 292).

α-Benzolsulfamino-β-phthalimido-äthan, N-[β-Benzolsulfamino-äthyl]-phthalimid $C_{16}H_{14}O_4N_2S = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid mit dem Kaliumsalz des Benzolsulfamids auf 100° (Johnson, Bailey, *Am. Soc.* **38**, 2143). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure). F: 175°.

α-Benzylsulfamino-β-phthalimido-äthan, N-[β-Benzylsulfamino-äthyl]-phthalimid $C_{17}H_{16}O_4N_2S = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid mit dem Kaliumsalz des Benzylsulfonsäureamids auf 100° bis 110° (J., B., *Am. Soc.* **38**, 2139). — Prismen (aus Eisessig). F: 175—176,5°. Löslich in Benzol, Chloroform, Methanol, Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

α-[Benzylsulfonyl-methyl-amino]-β-phthalimido-äthan, N-[β-(Benzylsulfonyl-methyl-amino)-äthyl]-phthalimid $C_{18}H_{18}O_4N_2S = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N-[β-Benzylsulfamino-äthyl]-phthalimid mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (J., B., *Am. Soc.* **38**, 2141). — Prismen. F: 177—178°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Methanol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° N-Methyl-äthylendiamin.

α.δ-Diphthalimido-β-propyl-butan, N.N'-[β-Propyl-tetramethylen]-di-phthalimid $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_8H_4O_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 1.3¹-Dibrom-3-methyl-hexan mit 2 Mol Phthalimid-kalium auf 200° (Longinow, Ж. **46**, 1095; *C.* **1915** I, 982). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° 1-Amino-3-aminomethyl-hexan.

N.N'-o-Phenylen-di-phthalimid, N.N;N'.N'-Diphthalyl-o-phenylendiamin $C_{22}H_{12}O_4N_2 = C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot NC_8H_4O_2$ *(S. 494).* *B.* Beim Schmelzen von 1 Mol o-Phenylendiamin mit ca. 3 Mol Phthalsäureanhydrid (Lieb, *M.* **39**, 882). — Krystalle (aus Eisessig). F: 297° (unkorr.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig die Verbindung $C_{22}H_{14}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{16}O_4N_2$ (S. 385).

Verbindung $C_{22}H_{14}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{16}O_4N_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Prismen mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig), mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Die Krystallflüssigkeit entweicht erst bei 200°; schmilzt zwischen 274° und 278° (L., *M.* **39**, 884). Leicht löslich in heißem Aceton und Methanol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol; 100 g siedender Eisessig lösen ca. 2 g. Leicht löslich in verd. Natronlauge, sehr schwer in heißem Ammoniak und Soda-Lösung. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 1(CO)2;3.4(CO)-Dibenzoylen-1.4-dihydro-chinoxalin(?) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3605).

$C_6H_4<\begin{matrix}N\text{—}CO\text{—}C\text{>}C_6H_4\\ N\text{—}CO\text{—}C\text{>}C_6H_4\end{matrix}$ (?)

Verbindung $C_{23}H_{16}O_4N_2$ oder $C_{23}H_{18}O_4N_2$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung $C_{22}H_{14}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{16}O_4N_2$ mit Dimethylsulfat und Natronlauge (L., *M.* **39**, 886). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Benzol). Erweicht bei 170° unter Gasentwicklung, schmilzt unscharf bei 190°. Sehr schwer löslich in Benzol. Unlöslich in kalter Natronlauge.

N - [2-Phthalimido - benzyl] - phthalimidin $C_{23}H_{16}O_3N_2$ = $C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N<^{CH_2}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus N-[2-Amino-benzyl]-phthalimidin und Phthalsäureanhydrid bei 170° (Gabriel, *B.* **45**, 723). — Tafeln und Schuppen (aus Alkohol). F: 204—205°.

1.2 - Diphthalimido - naphthalin, N.N;N'.N'-Diphthalyl-naphthylendiamin-(1.2) $C_{26}H_{14}O_4N_2$ = $(C_8H_4O_2N)_2C_{10}H_6$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von 3—4 Tln. Phthalsäureanhydrid und 1 Tl. Naphthylendiamin-(1.2) im offenen Gefäß (Lieb, *M.* **39**, 891). — Krystalle (aus Eisessig oder Essigester). F: 282° (unkorr.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig die Verbindung $C_{26}H_{16}O_4N_2$ oder $C_{26}H_{18}O_4N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{26}H_{16}O_4N_2$ oder $C_{26}H_{18}O_4N_2$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 265° rot und schmilzt bei 280—285° (Zers.) (L., *M.* **39**, 894). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 1(CO).2;3.4(CO)-Dibenzoylen-1.4-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin(?) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3608).

$C_{10}H_6<\begin{matrix}N\text{—}CO\text{—}C\text{>}C_6H_4\\ N\text{—}CO\text{—}C\text{>}C_6H_4\end{matrix}$ (?)

4.4'- Diphthalimido - diphenyl, N.N;N'.N' - Diphthalyl - benzidin $C_{28}H_{16}O_4N_2$ = $[C_8H_4O_2N\cdot C_6H_4\text{—}]_2$ *(S. 497)*. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-benzidin (Cain, Brady, *Soc.* **101**, 2307). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 250° N.N'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[1.1.3.3-tetrachlor-isoindolin] (S. 94) (Simonyi, *B.* **47**, 2659). Zur Nitrierung vgl. Simonyi, *B.* **47**, 2659; Hodgson, *Soc.* **1926**, 2384; vgl. a. den Artikel 2.3'-Dinitro-benzidin im *Hptw. Bd. XIII, S. 236.*

3.5.3'.5' - Tetrabrom - 4.4' - diphthalimido - diphenyl, N.N;N'.N' - Diphthalyl-3.5.3'.5'-tetrabrom-benzidin $C_{28}H_{12}O_4N_2Br_4$ = $[C_8H_4O_2N\cdot C_6H_2Br_2\text{—}]_2$. *B.* Aus N.N;N'.N'-Diphthalyl-benzidin und überschüssigem Brom im Rohr bei 180° (Simonyi, *B.* **47**, 2658). — Krystalle (aus Anilin). Schmilzt nicht bis 340°.

2.3'-Dinitro-4(oder 4')-amino-4'(oder 4)-phthalimido-diphenyl, N.N(oder N'.N')-Phthalyl-2.3'-dinitro-benzidin $C_{20}H_{12}O_6N_4$ = $C_8H_4O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) beim Kochen mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid in Wasser oder beim Erhitzen mit 2 Mol Phthalsäureanhydrid auf 140—150° (Cain, Coulthard, Micklethwait, *Soc.* **103**, 2078). — Orangegelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 297—298°.

2.3'-Dinitro-4.4'-diphthalimido-diphenyl, N.N;N'.N'-Diphthalyl-2.3'-dinitrobenzidin $C_{28}H_{14}O_8N_4$ = $[C_8H_4O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\text{—}]_2$. Über die Bildung beim Nitrieren von N.N;N'.N'-Diphthalyl-benzidin vgl. den Artikel 2.3'-Dinitro-benzidin im *Hptw. Bd. XIII, S. 236.* — Gelbliche Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 284° (C., C., M., *Soc.* **103**, 2078 Anm.).

3.3'-Dinitro-4.4'-diphthalimido-diphenyl, N.N;N'.N'-Diphthalyl-3.3'-dinitrobenzidin $C_{28}H_{14}O_8N_4$ = $[C_8H_4O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\text{—}]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.3'-Dinitrobenzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) mit Phthalsäureanhydrid auf 140—150° (C., C., M., *Soc.* **103**, 2078). Über die Bildung beim Nitrieren von N.N;N'.N'-Diphthalyl-benzidin vgl. den Artikel 2.3'-Dinitro-benzidin im *Hptw. Bd. XIII, S. 236.* — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 305°.

2.2'-Bis-phthalimidomethyl-diphenyl $C_{30}H_{20}O_4N_2$ = $[C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\text{—}]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2'-Bis-brommethyl-diphenyl mit 2 Mol Phthalimid-kalium auf 150° (Kenner, *Soc.* **103**, 627). — Prismen (aus Eisessig). F: 256°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° (nicht näher beschriebenes) 2.2'-Bis-aminomethyl-diphenyl.

4.4'-Diphthalimido-3.3'-dimethyl-diphenyl, N.N;N'.N' - Diphthalyl - o - tolidin $C_{30}H_{20}O_4N_2$ = $[C_8H_4O_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\text{—}]_2$ *(S. 497)*. Beim Behandeln mit roter rauchender Salpetersäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Schwefelsäure auf 100° erhält

man x-Nitro-o-tolidin vom Schmelzpunkt 133—135°, 2.2′(oder 2.6′)-Dinitro-o-tolidin vom Schmelzpunkt 205—206°, 2.2′(oder 2.6′)-Dinitro-o-tolidin vom Zersetzungspunkt 284°, 5.6′(?)-Dinitro-o-tolidin und 6.6′-Dinitro-o-tolidin (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1447; vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 965). — Überführung von N.N;N′.N′-Diphthalyl-o-tolidin in einen Schwefelfarbstoff: BAYER & Co., D.R.P. 293558; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **13**, 566.

N.N′-[β-Oxy-trimethylen]-di-phthalimid, β.β′-Diphthalimido-isopropylalkohol $C_{19}H_{14}O_5N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NC_8H_4O_2$ (*S. 497*). *B.* Aus N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid oder N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-phthalimid und Phthalimid-kalium bei 210° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 821, 825). — F: 205°.

α.α′-Diphthalimido-aceton $C_{19}H_{12}O_5N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot NC_8H_4O_2$ (*S. 498*). *B.* Beim Erhitzen von α′-Brom-α-phthalimido-aceton und Phthalimid-kalium auf ca. 170° (GABRIEL, *B.* **44**, 1907). — Krystalle (aus Eisessig). F: 266—268°.

N-[4-Acetamino-phenacyl]-phthalimid, 4-Acetamino-ω-phthalimido-acetophenon $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Chlor-4-acetamino-acetophenon und Phthalimid-kalium beim Erhitzen auf 150—160° oder beim Kochen in Alkohol (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 135). — Krystalle (aus Alkohol). F: 277°. Unlöslich in Äther und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig.

α.α′-Diphthalimido-adipinsäure $C_{22}H_{16}O_8N_2 = [C_8H_4O_2N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus α.α′-Diphthalimido-adipinsäurediäthylester (s. u.) beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge oder mit Bromwasserstoff-Eisessig (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **103**, 273). — Gelbliches Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 270°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Kalilauge α.α′-Bis-[2-carboxy-benzamino]-adipinsäure.

Diäthylester $C_{26}H_{24}O_8N_2 = [C_8H_4O_2N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus α.α′-Dibrom-adipinsäurediäthylester und Phthalimid-kalium in siedendem Xylol (ST., W., *Soc.* **103**, 273). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Kp_{10}: 200—210°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

Phthalimido-[γ-cyanamino-propyl]-malonsäure $C_{15}H_{13}O_6N_3 = C_8H_4O_2N\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus dem nachfolgenden Diäthylester beim Behandeln mit 0,4n-Bariumhydroxyd-Lösung (SÖRENSEN, HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* **76**, 93). — Harte Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Äther und Benzol. — $Ba_3(C_{15}H_{10}O_6N_3)_2$. Nädelchen.

Diäthylester $C_{19}H_{21}O_6N_3 = C_8H_4O_2N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CN$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz des Phthalimido-malonsäure-diäthylesters mit überschüssigem Trimethylenbromid und setzt den entstandenen, nicht in reinem Zustand isolierten Phthalimido-[γ-brom-propyl]-malonsäure-diäthylester mit Natrium-cyanamid in Toluol bei 105—120° um (S., H., A., *H.* **76**, 89). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191° (MAQUENNEscher Block); unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther (S., H., A.). Verhält sich beim Titrieren mit Barytwasser wie eine einbasische Säure (S., H., A.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Ammoniak das Äthylesteramid (s. u.) (S., H., A.; vgl. a. S., *B.* **43**, 644). Beim Schütteln mit Barytwasser entsteht die freie Säure (S., H., A.).

Monoamid $C_{15}H_{14}O_5N_4 = C_8H_4O_2N\cdot C(CO_2H)(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln des Äthylester-amids (s. u.) mit 0,4 n-Barytwasser (S., H., A., *H.* **76**, 92). — Krystalle. Verhält sich beim Titrieren mit Barytwasser wie eine zweibasische Säure.

Äthylester-amid $C_{17}H_{18}O_5N_4 = C_8H_4O_2N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CN$. *B.* Beim Stehenlassen des Diäthylesters (s. o.) mit konz. Ammoniak bei Zimmertemperatur (S., H., A., *H.* **76**, 91). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Verhält sich beim Titrieren mit Barytwasser wie eine einbasische Säure.

Bis-phthalimidoacetyl-malonsäurediäthylester, Bis-phthalylglycyl-malonsäurediäthylester $C_{27}H_{22}O_{10}N_2 = (C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CO)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalylglycylchlorid und Natrium-malonester in Benzol (GABRIEL, *B.* **47**, 2919, 2920; vgl. WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* **103**, 1860). Aus Phthalylglycylchlorid und dem Natriumsalz des Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylesters in siedendem Benzol (G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (W., ST., A.), 118—119° (G.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumäthylat-Lösung Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester (G.).

h) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit heterocyclischen Verbindungen.

Phthalimido-piperonyl-malonsäure-diäthylester $C_{23}H_{21}O_8N = C_8H_4O_2N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3<{}^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Phthalimido-malonsäure-diäthylesters und Piperonylbromid in heißem Xylol (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1154). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 89°. — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser [2-Carboxy-benzamino]-piperonyl-malonsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 793).

i) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Wasserstoffperoxyd.

N-Oxy-phthalimid, N.N-Phthalyl-hydroxylamin $C_8H_5O_3N = C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>N\cdot OH$ oder **Monoxim des Phthalsäureanhydrids, 3-Oximino-phthalid** $C_8H_5O_3N = C_6H_4<{}^{CO}_{C(:N\cdot OH)}>O$, **„Phthaloxim"** *(S. 500)*. Existiert in zwei Formen (ORNDORFF, PRATT, *Am.* **47**, 93). — Farblose Form. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Monoklin (GILL, *Am.* **47**, 95). Schmilzt bei schnellem Erhitzen im geschlossenen Röhrchen bei 220° bis 226° (unkorr.; Zers.) (O., PR.). n_D: 1,522 (GILL). Absorptionsspektrum in Alkohol: O., PR.; in verschiedenen anderen Lösungsmitteln: PR., GIBBS, *C.* **1914** I, 539. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther (O., PR.); Löslichkeit in Benzol bei 5°: 0,33 g/l (SIDGWICK, *Soc.* **107**, 677). Geht beim Kochen mit Eisessig oder anderen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln in die gelbe Form über; verändert sich nicht bei gelindem Erwärmen in festem Zustand, beim Kochen mit Xylol oder beim Belichten mit Sonnenlicht (O., PR.). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das Acetat der farblosen Form (O., PR.). — Gelbe Form. Monoklin (GILL). Schmilzt bei der gleichen Temperatur wie die farblose Form; n_D: 1,529 (GILL). Absorptionsspektrum in Alkohol: O., PR.; PR., *C.* **1914** II, 473; in Schwefelsäure: PR.; in verschiedenen anderen Lösungsmitteln: PR., GIBBS. Beim Behandeln mit Acetanhydrid erhält man bei Zimmertemperatur das Acetat der gelben Form, in der Siedehitze das Acetat der farblosen Form (O., PR.). — Beide Formen geben beim Erhitzen auf 110° Phthalsäureanhydrid und liefern beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinkstaub und Salzsäure Phthalsäure (O., PR.). Beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Xylol entsteht Thiophthaloxim (S. 398) (PR., BRILL, *C.* **1915** I, 834). — Die beiden Formen liefern 2 Reihen von Salzen, die nach ihren physikalischen Eigenschaften nicht unterscheidbar sind, beim Ansäuern jedoch die Form, aus der sie jeweils entstanden sind, zurückliefern (O., PR.). — $NH_4C_8H_4O_3N$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch(?) (GILL). Lichtabsorption der Krystalle des Ammoniumsalzes der farblosen Form: PR., GIBBS. Verliert beim Aufbewahren an der Luft langsam Ammoniak (O., PR.). — $NaC_8H_4O_3N + C_8H_5O_3N$. Orangefarbene Nadeln. Triklin (GILL). Lichtabsorption der Krystalle des sauren Natriumsalzes der farblosen Form: PR., GIBBS. Schwer löslich in kaltem Wasser unter geringer Hydrolyse; geht beim Erwärmen mit Lösungsmitteln in das neutrale Natriumsalz über (O., PR.). — $NaC_8H_4O_3N$. Rote Plättchen. Rhombisch(?) (GILL). Leicht löslich in Wasser (O., PR.). 100 cm³ Alkohol lösen bei 30° ca. 0,008 g (PR., GIBBS). Lichtabsorption der Krystalle des Natriumsalzes der farblosen Form: PR., GIBBS. — $KC_8H_4O_3N + C_8H_5O_3N$. Orangefarbene Nadeln. Rhombisch(?) (GILL). Schwer löslich in Wasser (O., PR.). 100 cm³ Alkohol lösen bei 30° ca. 0,06 g (PR., GIBBS). — $AgC_8H_4O_3N$. Rote Plättchen. Rhombisch(?) (GILL).

Methyläther $C_9H_7O_3N = C_8H_4O_2N\cdot O\cdot CH_3$. — Farblose Form. *B.* Aus dem Silbersalz der farblosen Form des Phthaloxims und Methyljodid in Äther (PRATT, GIBBS, *C.* **1914** I, 540). Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (unkorr.). — Gelbliche Form. *B.* Entsteht analog aus dem Silbersalz der gelben Form des Phthaloxims und Methyljodid in Äther (PR., G.). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (unkorr.).

Äthyläther $C_{10}H_9O_3N = C_8H_4O_2N\cdot O\cdot C_2H_5$. — Farblose Form *(S. 501)*. Prismen. F: 95—100° (unkorr.) (ORNDORFF, PRATT, *Am.* **47**, 113). — Gelbe Form. *B.* Aus dem Silbersalz der gelben Form des Phthaloxims und Äthyljodid in Äther (O., PR.). Citronengelbe Krystalle. Rhombisch (GILL, *Am.* **47**, 114). F: 95—100° (unkorr.) (O., PR.). Lichtabsorption der Krystalle: PR., GIBBS, *C.* **1914** I, 540.

Acetat $C_{10}H_7O_4N = C_8H_4O_2N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. — Farblose Form *(S. 501)*. *B.* Entsteht aus der farblosen wie auch aus der gelben Form des Phthaloxims beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (ORNDORFF, PRATT, *Am.* **47**, 109). Prismen (aus Benzol oder Alkohol). Monoklin (STRAUSS). F: 183—185° (unkorr.). Liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Phthalmonohydroxamsäure und Anthranilsäure. Beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung oder alkoh. Ammoniak entsteht die farblose Form des Phthaloxims. — Gelbliche Form. *B.* Bei mehrtägigem Behandeln der gelben Form des Phthaloxims mit Acetanhydrid

bei Zimmertemperatur (O., Pr.). Gelbliche Krystalle (aus Benzol). Krystallographisches: Gill. F: 183—185° (unkorr.). Liefert beim Verseifen mit alkoh. Ammoniak die gelbe Form des Phthaloxims.

Benzoat $C_{15}H_9O_4N = C_8H_4O_2N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. — Farblose Form *(S. 501)*. *B.* Aus dem Silbersalz oder einem Alkalisalz der farblosen Form des Phthaloxims und Benzoylchlorid (Pratt, Gibbs, *C.* **1914** I, 540). Säulen (aus Alkohol). F: 171,5° (unkorr.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Pr., G. — Gelbliche Form. *B.* Entsteht analog aus dem Silbersalz oder einem Alkalisalz der gelben Form des Phthaloxims und Benzoylchlorid (Pr., G.). Gelbliche Säulen (aus Alkohol). F: 171,5° (unkorr.).

k) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit HOCl und HOBr.

N-Chlor-phthalimid, Phthal-chlorimid $C_8H_4O_2NCl$ *(S. 501)*. Krystallisiert aus Chloroform oder Aceton in zwei enantiomorphen, rhombisch-bisphenoidischen Formen (Drugman, *Z. Kr.* **53**, 268; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 714).

N-Brom-phthalimid, Phthal-bromimid $C_8H_4O_2NBr$ *(S. 501)*. Liefert beim Behandeln mit Natrium-malonester in Benzol oder Äther Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester und Phthalimid, in Alkohol + Äther Phthalimido-malonsäurediäthylester (Scheiber, Haun, *B.* **47**, 3338). Gibt mit Natrium-cyanessigester in Benzol oder Äther Phthalimid, 1.2.3-Tricyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester (vgl. Ergw. Bd. IX, S. 441 Anm.) und die Verbindung $C_{12}H_{16}O_8N$ (Ergw. Bd. II, S. 255) (Sch., H.). Bei der Umsetzung mit Natrium-acetessigester in Benzol oder Äther entstehen α-Phthalimido-acetessigsäure-äthylester, Phthalimid und α.α'-Diacetyl-bernsteinsäurediäthylester (Sch., H.).

l) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Hydroxylamin.

N-Anilino-phthalimid, N-Phenyl-N'.N'-phthalyl-hydrazin, β.β-Phthalyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 502)*. *B.* Aus Phthalylmalonsäure-diäthylester und Phenylhydrazin in Eisessig unter Kühlung (Scheiber, *A.* **389**, 152). Beim Erhitzen von Phthalylglycin mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (Sch., *B.* **46**, 1103). — Gelbe Form. Monoklin prismatisch (Barker, *Soc.* **99**, 2257). F: 184° (Chattaway, Wünsch, *Soc.* **99**, 2258). D_4^{18}: 1,356 (B.). Löslichkeit in Alkohol zwischen 5° (0,44%) und 35° (1,26%) und Löslichkeit in Chloroform, Aceton, Essigester und Benzol bei verschiedenen Temperaturen: Ch., Lambert, *Soc.* **107**, 1776, 1781; vgl. a. Sidgwick, *Soc.* **107**, 675. Der Umwandlungspunkt der beiden Formen liegt bei 9,5° (Ch., L.). — Blaßgelbe (farblose) Form. Rhombisch bipyramidal (B.). D_4^{17}: 1,354 (B.). Löslichkeit in Alkohol zwischen 5° (0,43%) und 35° (1,31%) und Löslichkeit in Chloroform, Aceton, Essigester und Benzol bei verschiedenen Temperaturen: Ch., L.; vgl. a. S. — Liefert beim Erhitzen auf 346° Phthalanil, Stickstoff, Ammoniak und geringe Mengen Phthalimid (Ch., Cumming, Wilsdon, *Soc.* **99**, 1950).

N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2-chlor-phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Cl = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-phenylhydrazin und Phthalsäure-anhydrid bei 100° (Chattaway, Vonderwahl, *Soc.* **107**, 1504). — Blaßgelbe Tafeln. F: 221°. Schwer löslich in siedendem Toluol und Eisessig.

N-[3-Chlor-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-3-chlor-phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Cl = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Ch., V., *Soc.* **107**, 1505). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 180°.

N-[4-Chlor-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-4-chlor-phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Cl = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (Ch., Wünsch, *Soc.* **99**, 2261). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Toluol). F: 191°.

N-[2.4-Dichlor-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2.4-dichlor-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (Ch., V., *Soc.* **107**, 1506). — Blaßgelbe Prismen. F: 206°.

N-[2.4.6-Trichlor-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin $C_{14}H_7O_2N_2Cl_3 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (Ch., V., *Soc.* **107**, 1508). — Fast farblose Prismen. F: 191°.

N-[2-Brom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Br = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (Ch., V., *Soc.* **107**, 1504). — Blaßgelbe Tafeln. F: 212°.

N-[3-Brom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-3-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Br = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (Ch., V., *Soc.* **107**, 1505). — Blaßgelbe Prismen. F: 208°.

N-[4-Brom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-4-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Br = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$ *(S. 502)*. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Brom-phenylhydrazin in Alkohol (SCHEIBER, *A.* **389**, 152) oder ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **99**, 2260). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol oder Toluol). Monoklin (BARKER, *Soc.* **99**, 2260). D_4^{21}: 1,682 (B.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (CH., W.). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 340° N-[4-Brom-phenyl]-phthalimid (CH., CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1951).

N-[4-Chlor-2-brom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-4-chlor-2-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2ClBr = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_3ClBr$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CHATTAWAY, VONDERWAHL, *Soc.* **107**, 1506). — Blaßgelbe Prismen. F: 211°.

N-[2-Chlor-4-brom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2-chlor-4-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2ClBr = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_3ClBr$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1506). — Blaßgelbe Prismen. F: 210°.

N-[4.6-Dichlor-2-brom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-4.6-dichlor-2-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_7O_2N_2Cl_2Br = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_2Br$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1508). — Blaßgelbe Prismen. F: 193°.

N-[2.6-Dichlor-4-brom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2.6-dichlor-4-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_7O_2N_2Cl_2Br = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_2Br$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1508). — Blaßgelbe Tafeln. F: 188°.

N-[2.4-Dibrom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2.4-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1506). — Blaßgelbe Prismen. F: 224°.

N-[2.6-Dibrom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2.6-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1505). — Krystallisiert aus heißem Toluol in blaßgelben Prismen vom Schmelzpunkt 203°, die sich beim Aufbewahren in der Mutterlauge bei Zimmertemperatur in farblose Tafeln umwandeln; diese sintern bei 190° unter Übergang in die gelbe Form. Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig.

N-[3.4-Dibrom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-3.4-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1506). — Blaßgelbe Nadeln. F: 206°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und Toluol mit blaßgelber Farbe.

N-[3.5-Dibrom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-3.5-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1506). — Blaßgelbe Prismen. F: 268°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Eisessig und Toluol mit blaßgelber Farbe.

N-[6-Chlor-2.4-dibrom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-6-chlor-2.4-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_7O_2N_2ClBr_2 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_2ClBr_2$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1508). — Blaßgelbe Tafeln. F: 195°.

N-[4-Chlor-2.6-dibrom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-4-chlor-2.6-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_7O_2N_2ClBr_2 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_2ClBr_2$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1508). — Blaßgelbe Prismen. F: 217°.

N-[2.4.6-Tribrom-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2.4.6-tribrom-phenylhydrazin $C_{14}H_7O_2N_2Br_3 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1508). — Blaßgelbe Prismen. F: 205°.

N-[2-Jod-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2-jod-phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2I = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1505). — Fast farblose Nadeln oder gelbe Tafeln (aus Toluol). F: 144—145°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Alkohol und Toluol. Beide Formen geben tiefgelbe Lösungen.

N-[3-Jod-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-3-jod-phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2I = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1505). — Gelbe Prismen. F: 232°.

N-[4-Jod-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-4-jod-phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2I = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., *Soc.* **107**, 1505). — Gelbe Prismen. F: 193,5°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Toluol.

N-[4-Nitro-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-4-nitro-phenylhydrazin $C_{14}H_9O_4N_3 = C_8H_4O_2N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 503)*. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (SCHEIBER, *A.* **389**, 151). — F: 247°.

N-Methylanilino-phthalimid, β.β-Phthalyl-α-methyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_8H_4O_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und N-Methyl-N-phenyl-

hydrazin auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **99**, 2261). — Existiert in 2 Formen: Orangefarbene Form. Prismen (aus heißem Alkohol oder Toluol). Triklin pinakoidal (BARKER, *Soc.* **99**, 2262; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 172). F: 127° (CH., W.). D_4^{21}: 1,352 (CH., W.; B.). Löslichkeit in Alkohol zwischen 5° (0,91%) und 35° (3,21%) und Löslichkeit in Methanol bei 30° (5,03%): CH., LAMBERT, *Soc.* **107**, 1779, 1781. Löslichkeit in Benzol bei 5°: SIDGWICK, *Soc.* **107**, 675. Die Krystalle der orangefarbenen Form gehen beim Verweilen in der alkoh. Mutterlauge bei Zimmertemperatur in die blaßgelbe Form über (CH., W.). Der Umwandlungspunkt liegt bei 55,1° (dilatometrisch bestimmt) (CH., L.). — Blaßgelbe Form. Krystalle (aus kaltem Alkohol). Monoklin prismatisch (B.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 171). Geht dicht oberhalb 100° in die orangerote Form über; D_4^{16}: 1,327 (B.). Löslichkeit in Alkohol zwischen 5° (0,71%) und 35° (2,92%) und Löslichkeit in Methanol bei 30° (4,55%): CH., L. Löslichkeit in Benzol: S.

N-o-Toluidino-phthalimid, β.β-Phthalyl-o-tolylhydrazin $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_8H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und o-Tolylhydrazin auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **99**, 2260). — Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BARKER, *Soc.* **99**, 2260; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 171). F: 198° (CH., W.). D_4^{19}: 1,383 (B.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (CH., W.). — Liefert beim Erhitzen auf 360° N-o-Tolyl-phthalimid (CH., CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1952).

N-[4-Brom-2-methyl-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-4-brom-2-methyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{11}O_2N_2Br = C_8H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 587). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 194°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

N-[4.6-Dibrom-2-methyl-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-4.6-dibrom-2-methyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_8H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit (nicht näher beschriebenem) 4.6-Dibrom-2-methyl-phenylhydrazin (CHATTAWAY, VONDERWAHL, *Soc.* **107**, 1509). — Prismen. F: 236°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und Phenol mit blaßgelber Farbe.

N-p-Toluidino-phthalimid, β.β-Phthalyl-p-tolylhydrazin $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_8H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und p-Tolylhydrazin auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **99**, 2259). — Orangegelbe Prismen. Monoklin prismatisch (BARKER, *Soc.* **99**, 2259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 171). F: 196° (CH., W.). D_4^{18}: 1,319 (B.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Toluol und Eisessig (CH., W.). — Liefert beim Erhitzen auf 360° N-p-Tolylphthalimid (CH., CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1951).

N-[2-Brom-4-methyl-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2-brom-4-methyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{11}O_2N_2Br = C_8H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin beim Erwärmen (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 587). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 162°.

N-[2.6-Dibrom-4-methyl-anilino]-phthalimid, β.β-Phthalyl-2.6-dibrom-4-methyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_8H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und (nicht näher beschriebenem) 2.6-Dibrom-4-methyl-phenylhydrazin beim Erwärmen (CHATTAWAY, VONDERWAHL, *Soc.* **107**, 1509). — Blaßgelbe lange Nadeln (aus Eisessig), die sich beim Verweilen in der Mutterlauge bei Zimmertemperatur in blaßgelbe kurze Prismen umwandeln. F: 196°.

N-Benzylanilino-phthalimid, N-Phenyl-N-benzyl-N'.N'-phthalyl-hydrazin $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_8H_4O_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **99**, 2264). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BARKER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 312). F: 132° (CH., W.). D_4^{17}: 1,240 (B.).

N-α-Naphthylamino-phthalimid, β.β-Phthalyl-[α-naphthylhydrazin] $C_{18}H_{12}O_2N_2 = C_8H_4O_2N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und α-Naphthylhydrazin auf dem Wasserbad (CH., W., *Soc.* **99**, 2265). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 221°.

N-β-Naphthylamino-phthalimid, β.β-Phthalyl-[β-naphthylhydrazin] $C_{18}H_{12}O_2N_2 = C_8H_4O_2N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und β-Naphthylhydrazin auf dem Wasserbad (CH., W., *Soc.* **99**, 2265). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 184°.

N-[β-Phenoxy-äthylamino]-phthalimid, N-[β-Phenoxy-äthyl]-N'.N'-phthalyl-hydrazin $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_8H_4O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Phenoxy-äthyl]-hydrazin und Phthalsäureanhydrid in siedendem Alkohol (GABRIEL, *B.* **47**, 3030). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 177—179°.

Substitutionsprodukte des Phthalimids.

[4-Chlor-phthalsäure]-imid $C_8H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 503)*. Liefert beim Erhitzen auf 500° eine geringe Menge 4-Chlor-benzonitril (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **38**, 350).

[3.4-Dichlor-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [3.4-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 216). — Existiert in zwei Formen: Gelbliche Nadeln (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt ca. 174° (korr.) und farblose Prismen vom Schmelzpunkt 182—182,5° (korr.). Die niedrigerschmelzende Form wandelt sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt sowie bei längerer Berührung mit Eisessig in die höherschmelzende Form um. Löslich in Benzol und Essigester. 1 g löst sich in 3 cm³ siedendem Eisessig und in ca. 100 cm³ siedendem Alkohol.

[3.6-Dichlor-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 504)*. *B.* {Beim Erhitzen des Anilinsalzes der 3.6-Dichlor-phthalsäure ... *B.* **33**, 2021}; vgl. TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1324). Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-phthalsäure-monoanilid mit 50%igem Alkohol (T., B.). Beim Erhitzen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 217). — Hellgelbe Blätter (aus Eisessig). F: 197—198° (korr.) (P., P.), 201° (T., B.). 1 g löst sich in 5 cm³ siedendem Eisessig (P., P.). — Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge 3.6-Dichlor-phthalsäure-monoanilid (T., B.).

N.N; N'.N'-Bis-[3.6-dichlor-phthalyl]-2.3'-dinitro-benzidin $C_{28}H_{10}O_8N_4Cl_4$ = $C_6H_2Cl_2<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N<{CO \atop CO}>C_6H_2Cl_2$. *B.* Beim Erhitzen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit 2.3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) auf 100° bis 135° (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2079). — Graugelb. F: 191—192°. Löslich in Benzol.

N.N; N'.N'-Bis-[3.6-dichlor-phthalyl]-3.3'-dinitro-benzidin $C_{28}H_{10}O_8N_4Cl_4$ = $C_6H_2Cl_2<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N<{CO \atop CO}>C_6H_2Cl_2$. *B.* Beim Erhitzen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit 3.3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) auf 150—160° (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2079). — Gelblichgrauer Niederschlag (aus Alkohol + Benzol). F: 205°.

[4.5-Dichlor-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [4.5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 218). — F: 212,5° bis 213° (korr.). 1 g löst sich in 15 cm³ siedendem Eisessig.

Tetrachlorphthalsäure-imid $C_8HO_2NCl_4 = C_6Cl_4<{CO \atop CO}>NH$ *(S. 505)*. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit Formamid (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 205). — Blätter (aus Eisessig). F: 338—339° (korr.) (PR., PE.). Leicht löslich in Pyridin, löslich in Nitrobenzol; 1 g löst sich in 100 cm³ siedendem Eisessig (PR., PE.). — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Formamid eine rote, grün fluorescierende Lösung, aus der man beim Kochen mit Wasser eine krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 313° (korr.) erhält (PR., PE.). — Löst sich in Durol und o-Kresol-methyläther mit grünstichig gelber Farbe, in 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-stilben mit orangegelber, in Dimethylanilin mit orangeroter Farbe (PFEIFFER, BÖTTLER, *B.* **51**, 1827).

Tetrachlorphthalsäure-anil $C_{14}H_5O_2NCl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot C_6H_5$ *(S. 505)*. *B.* {Beim Erhitzen des Anilinsalzes der Tetrachlorphthalsäure .... *B.* **32**, 1994}; vgl. TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1325). Aus Tetrachlorphthalsäure-monoanilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 216) beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen sowie beim Kochen mit 50%igem Alkohol (T., B., *Am. Soc.* **32**, 1326). Aus dem Anilinsalz des Tetrachlorphthalsäure-monoanilids beim Auflösen in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 207). Beim Zufügen von Anilin zu einer siedenden Lösung von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid in Eisessig (P., P.). — Fast farblose Blättchen (aus Eisessig). F: 274—275° (korr.) (P., P.). Löslich in Essigester, Aceton, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (P., P.). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge Tetrachlorphthalsäure-monoanilid (T., B.). — Die Lösungen in Dimethylanilin, Dimethyl-o-toluidin und Dimethyl-p-toluidin sind rot (P., P.).

Tetrachlorphthalsäure-[2-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Cl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit o-Nitranilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 211). — Farblose Blätter (aus Benzol oder Xylol). F: 272—273° (korr.). Leicht

löslich in Eisessig, schwer in Essigester, fast unlöslich in Alkohol. 1 g löst sich in 40 cm³ siedendem Benzol oder in 12 cm³ siedendem Xylol.

Tetrachlorphthalsäure-[3-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Cl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 211). — Blätter (aus Eisessig und Xylol). F: 300—301,5° (korr.). 1 g löst sich in 150 cm³ siedender Essigsäure oder in 50 cm³ siedendem Xylol.

Tetrachlorphthalsäure-[4-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Cl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog dem 2-Nitro-anil (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 211). — Nadeln (aus Benzol). F: 292° bis 297° (korr.). 1 g löst sich in 100 cm³ siedendem Benzol.

Tetrachlorphthalsäure-o-tolylimid $C_{15}H_7O_2NCl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Nitro-anil (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 208). — Blättchen (aus Eisessig). F: 232° bis 236,5° (korr.). 1 g löst sich in 40 cm³ siedendem Eisessig.

Tetrachlorphthalsäure-m-tolylimid $C_{15}H_7O_2NCl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Nitro-anil (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 208). — Blättchen. F: 245,5—246,5° (korr.). 1 g löst sich in 80 cm³ siedendem Eisessig.

Tetrachlorphthalsäure-p-tolylimid $C_{15}H_7O_2NCl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Nitro-anil (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 208). — Existiert in 2 Formen: Farblose Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol) vom Schmelzpunkt 207° (korr.) und gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol) vom Schmelzpunkt 214—215° (korr.). Die farblose Form wandelt sich beim Schmelzen in die gelbe Form um. — Gibt mit Benzol, Xylol, Nitrobenzol und Dimethylanilin farbige unbeständige Additionsprodukte; in trocknem Zustande reagiert mit den Dämpfen dieser Lösungsmittel nur die gelbe Form.

Tetrachlorphthalsäure-β-naphthylimid $C_{18}H_7O_2NCl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure-mono-β-naphthylamid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 540) auf 260—270° (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1327). — Krystalle. F: 287°. Löslich in Aceton, Alkohol und Essigester. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge das Ausgangsmaterial zurück.

Tetrachlorphthalsäure-[4-oxy-anil] $C_{14}H_5O_3NCl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit 4-Amino-phenol in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 211). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 305—307° (korr.). 1 g löst sich in 100 cm³ siedendem Eisessig oder in 120 cm³ siedendem Xylol.

Tetrachlorphthalsäure-[4-acetamino-anil] $C_{16}H_8O_3N_2Cl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 212). — Gelbliche Krystalle und farblose Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 339° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Pyridin. 1 g löst sich in 100 cm³ siedendem Eisessig.

N.N (oder N'.N')-Tetrachlorphthalyl-2.3'-dinitro-benzidin $C_{20}H_8O_6N_4Cl_4 = C_6Cl_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit 2.3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) auf 100—130° (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2079). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 312°.

N.N-Tetrachlorphthalyl-3.3'-dinitro-benzidin $C_{20}H_8O_6N_4Cl_4 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2079). — Gelbliche Nadeln. Ist bei 310° noch nicht geschmolzen.

N-Oxy-[tetrachlorphthalsäure-imid], N.N-Tetrachlorphthalyl-hydroxylamin $C_8HO_3NCl_4 = C_6Cl_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot OH$ oder **Monoxim des Tetrachlorphthalsäure-anhydrids** $C_8HO_3NCl_4 = C_6Cl_4{<}{}^{C(:N\cdot OH)}_{CO}{>}O$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalmonohydroxamsäure (Ergw. Bd. IX, S. 366) (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 496; vgl. PRATT, MILLER, *Am. Soc.* **40**, 409). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 254° (korr.) (O., N.). — Gibt mit Alkalien wasserunlösliche Alkalisalze, die durch heiße konzentrierte Alkalien in die entsprechenden Salze der Tetrachlorphthalsäure übergeführt werden (O., N.). — $NaC_8O_3NCl_4$. Dunkelrote Krystalle (O., N.). — $AgC_8O_3NCl_4$. Roter Niederschlag (P., M.).

Methyläther $C_9H_3O_3NCl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des N.N-Tetrachlorphthalyl-hydroxylamins durch Erwärmen mit Methyljodid in Äther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* **40**, 410). — Blätter (aus Alkohol). F: 206° (korr.).

Äthyläther $C_{10}H_5O_3NCl_4 = C_8O_2Cl_4N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* **40**, 410). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol), Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 160° (korr.). Leicht löslich in siedendem Methanol und Alkohol.

Isopropyläther $C_{11}H_7O_3NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* **40**, 410). — Tafeln oder Prismen (aus Chloroform + Methanol). F: 146° (korr.). Sehr leicht löslich in siedendem Chloroform.

Isoamyläther $C_{13}H_{11}O_3NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* **40**, 411). — Haarförmige Krystalle (aus Chloroform + Alkohol), die sich allmählich in Prismen verwandeln. F: 244° (korr.).

Allyläther $C_{11}H_5O_3NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* **40**, 411). — Prismen oder haarförmige Krystalle (aus Chloroform + Eisessig). F: 186° (korr.).

Benzyläther $C_{15}H_7O_3NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N.N-Tetrachlorphthalyl-hydroxylamins beim Kochen mit Benzylchlorid (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* **40**, 411). — Krystalle (aus Aceton und Alkohol). F: 186° (korr.).

Acetat $C_{10}H_3O_4NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorphthalmonohydroxamsäure (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 498) oder N.N-Tetrachlorphthalylhydroxylamin (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* **40**, 411) mit Acetanhydrid. — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther). F: 176° (korr.) (O., N.), 179,5° (korr.) (P., M.). Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in heißem absolutem Alkohol (O., N.). — Wird schon durch kalten 95%igen Alkohol verseift (O., N.).

Benzoat $C_{15}H_5O_4NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt das Silbersalz des N.N-Tetrachlorphthalyl-hydroxylamins mit Benzoylchlorid in Äther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* **40**, 411). — Tafeln (aus Chloroform), die sich bei Berührung mit Methanol in Prismen umwandeln. F: 210° (korr.).

N-Anilino-[tetrachlorphthalsäure-imid], β.β-Tetrachlorphthalyl-phenylhydrazin $C_{14}H_6O_2N_2Cl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Phenylhydrazin in Eisessig (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* **40**, 412). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig und aus Alkohol); bei raschem Abkühlen der Eisessig-Lösung entstehen gelbe Tafeln, die sich rasch in die orangefarbene Form umwandeln. F: 287° (korr.).

[3.4(?)-Dibrom-phthalsäure]-imid $C_8H_3O_2NBr_2$, Formel I. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes [3.4(?)-Dibrom-phthalsäure]-anhydrid (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3945). — Stäbchen (aus Eisessig). F: 280—281°.

I. (Br, Br·) $C_6H_2(CO)_2$>NH (?)   II. Br·, Br· $C_6H_2(CO)_2$>NH   III. Cl, Br·, Br·, Cl $C_6(CO)_2$>NH

[4.5-Dibrom-phthalsäure]-imid $C_8H_3O_2NBr_2$, Formel II (*S. 505*). Prismen (aus Eisessig). F: 245—246° (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3943). — Gibt beim Behandeln mit Natriumhypochlorit und Natronlauge 4.5-Dibrom-anthranilsäure.

[3.6-Dichlor-4.5-dibrom-phthalsäure]-imid $C_8HO_2NCl_2Br_2$, Formel III. Krystalle (aus Eisessig). F: 362—364° (MAQUENNEscher Block) (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3945). Sublimiert von ca. 315° an. — Gibt beim Behandeln mit Natriumhypochlorit und Natronlauge 3.6-Dichlor-4.5-dibrom-anthranilsäure.

Tetrabromphthalsäure-imid $C_8HO_2NBr_4 = C_6Br_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NH$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit Formamid in Nitrobenzol (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1417). — Hellgelbe Blätter (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 300°, ist bei 380° noch nicht geschmolzen. Löslichkeit in Benzol und Eisessig: P., Y.

Tetrabromphthalsäure-anil $C_{14}H_5O_2NBr_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrabromphthalsäure-anhydrid und Anilin in siedendem Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1417). — Schwach grünlich schimmernde Tafeln (aus Benzol und Eisessig). F: 279—280° (korr.). Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine schwache Orangefärbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-brom-anil] $C_{14}H_4O_2NBr_5 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1420). — Schwach grünliche Blättchen. Ist bei 380° noch nicht geschmolzen. Fast unlöslich in Eisessig, Acetanhydrid und Essigester. Löslichkeit in Benzol: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine schwach gelbliche Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[2.4-dibrom-anil] $C_{14}H_3O_2NBr_6 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 2.4-Dibrom-anilin in Eisessig (PRATT,

YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1420). — Prismen. F: 296—298,5° (korr.). Löslichkeit in Eisessig und Xylol: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[2.6-dibrom-anil] $C_{14}H_3O_2NBr_6 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 2.6-Dibrom-anilin und wasserfreiem Zinkchlorid auf 150—160° (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1420). — Fast farblose Krystalle (aus Xylol). F: 323,5—327° (korr.). Löslichkeit in Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine gelbliche Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[2.4.6-tribrom-anil] $C_{14}H_2O_2NBr_7 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 2.4.6-Tribrom-anilin und Zinkchlorid auf 180—200° (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1421). — Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 297—298° (korr.). Schwer löslich in Alkohol. Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine hellorangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-jod-anil] $C_{14}H_4O_2NBr_4I = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_4I$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 4-Jod-anilin in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1421). — Hellgelbe Blätter (aus Xylol). Zersetzt sich bei ca. 381° (korr.), ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Eisessig. Löslichkeit in Benzol und Alkohol: P., Y.

Tetrabromphthalsäure-[2-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Br_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1418). — Haarförmige Krystalle. F: 289—298,5°[1]) (korr.; Zers.). Löslichkeit in Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine hellorangerote Färbung und ein Additionsprodukt (rote Tafeln).

Tetrabromphthalsäure-[3-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Br_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog dem 4-Jod-anil (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1419). — Gelbliche Blätter (aus Eisessig). F: 301,5—303° (korr.). Löslichkeit in Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine rote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Br_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog dem 4-Jod-anil (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1419). — Nadeln (aus Xylol und Eisessig). F: 331—331,5° (korr.). — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-o-tolylimid $C_{15}H_7O_2NBr_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem 4-Jod-anil (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1417). — Tafeln (aus Benzol und Eisessig). F: 291—293° (korr.). Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-m-tolylimid $C_{15}H_7O_2NBr_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem 4-Jod-anil (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1418). — Fast farblose Platten. F: 273,5° bis 274,5° (korr.). Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-p-tolylimid $C_{15}H_7O_2NBr_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit p-Toluidin in Xylol und Auflösen des entstandenen Niederschlags in siedendem Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1418). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol oder Eisessig), mit ca. $^1/_4$ Mol Xylol (aus Xylol). F: 280—280,5° (korr.). — Gibt mit Dimethylanilin eine rote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[3.4-dimethyl-anil] $C_{16}H_9O_2NBr_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Tetrabromphthalsäure-anhydrid und 4-Amino-o-xylol in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1421). — Platten (aus Eisessig). F: 264,5—271° (korr.). Leicht löslich in Xylol, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Essigester, Aceton und Ligroin, schwer in Eisessig. — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{17}H_{11}O_2NBr_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit Pseudocumidin (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1422). — Grünlich schimmernde Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 307—308° (korr.). Unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Acetanhydrid. Löslichkeit in Benzol und Xylol: P., Y.

Tetrabromphthalsäure-α-naphthylimid $C_{18}H_7O_2NBr_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit α-Naphthylamin in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1423). — Gelbe Nadeln (aus Benzol und Xylol). F: 309—309,5° (korr.). Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-β-naphthylimid $C_{18}H_7O_2NBr_4 = C_8O_2Br_4N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1423). — Schwach grünlichgelbe Tafeln. F: 305,5—308° (korr.). Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine hellorangerote Färbung.

---

[1]) Anscheinend Druckfehler im Original (289—289,5° oder 298—298,5°?).

Tetrabromphthalsäure-[2-äthoxy-anil] $C_{16}H_9O_3NBr_4 = C_8O_2Br_4N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem α-Naphthylimid (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1422). — Gelbliche Platten (aus Benzol oder Xylol + Alkohol). F: 247—248° (korr.). Sehr leicht löslich in Benzol und Xylol, fast unlöslich in Alkohol. — Gibt mit Dimethylanilin eine schwache Orangefärbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-oxy-anil] $C_{14}H_5O_3NBr_4 = C_8O_2Br_4N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Analog dem α-Naphthylimid (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1419). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig), orangefarbene Nadeln mit $^1/_3$ Mol Xylol (aus Xylol). Das Xylol entweicht bei 160—190° nicht. F: 296—308° (korr.; Zers.). Löslichkeit in Eisessig und Xylol: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine hellorangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-äthoxy-anil] $C_{16}H_9O_3NBr_4 = C_8O_2Br_4N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem α-Naphthylimid (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1422). — Hellgelbe fadenförmige Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 272,5—273° (korr.). Unlöslich in Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in Phenol. Löslichkeit in Acetanhydrid, Benzol und Xylol: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine hellorangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[2-carboxy-anil] $C_{15}H_5O_4NBr_4 = C_8O_2Br_4N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Analog dem α-Naphthylimid (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1422). — Prismen (aus Eisessig). F: 315,5—316,5° (korr.). Löslichkeit in Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine gelbe Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-acetamino-anil] $C_{16}H_8O_3N_2Br_4 = C_8O_2Br_4N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 4-Amino-acetanilid in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1420). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 381° (korr.). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslichkeit in Xylol, Eisessig und Acetanhydrid: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine blaßgelbe Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-benzolazo-anil], 4-Tetrabromphthalimido-azobenzol $C_{20}H_9O_2N_3Br_4 = C_8O_2Br_4N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit 4-Amino-azobenzol in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1423). — Orangefarbene Tafeln (aus Eisessig). F: 328,5—330° (korr.). Sehr schwer löslich in Benzol, Eisessig, Acetanhydrid und Essigester, leicht löslich in Xylol und Nitrobenzol.

N-Anilino-[tetrabromphthalsäure-imid], β.β-Tetrabromphthalyl-phenylhydrazin $C_{14}H_6O_2N_2Br_4 = C_8O_2Br_4N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Phenylhydrazin in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1424). — Hellorangefarbene Blätter (aus Xylol). F: 314—317,5° (korr.). Schwer löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und Essigester. Löslichkeit in Xylol und Essigsäureanhydrid: P., Y.

N-[2.4.6-Tribrom-anilino]-[tetrabromphthalsäure-imid], β.β-Tetrabromphthalyl-2.4.6-tribrom-phenylhydrazin $C_{14}H_3O_2N_2Br_7 = C_8O_2Br_4N\cdot NH\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus Tetrabromphthalsäure-anhydrid und 2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin in siedendem Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1424). — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 290—291° (korr.). Unlöslich in Alkohol und Essigester, löslich in Aceton, leicht löslich in Pyridin. Löslichkeit in Benzol, Xylol, Eisessig und Acetanhydrid: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine schwach orangerote Färbung.

N-Äthylanilino-[tetrabromphthalsäure-imid], β.β-Tetrabromphthalyl-α-äthyl-phenylhydrazin $C_{16}H_{10}O_2N_2Br_4 = C_8O_2Br_4N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit α-Äthyl-phenylhydrazin in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1424). — Rote Nadeln (aus Eisessig) oder gelbe Nadeln mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). F: 211° bis 211,5° (korr.).

1.1-Tetrabromphthalyl-semicarbazid $C_9H_3O_3N_3Br_4 = C_8O_2Br_4N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1423). — Schwach grünliche Prismen (aus Phenol + Alkohol). Zersetzt sich bei 100° unter Rotfärbung.

[3.4-Dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NI_2$, Formel I auf S. 396. *B.* Aus [3.4-Dijod-phthalsäure]-anhydrid und Anilin in siedendem Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 225). — Gelbliche Prismen (aus Xylol). F: 270—271° (korr.). 1 g löst sich in 15 cm^3 siedendem Xylol.

[3.6-Dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NI_2$, Formel II auf S. 396. *B.* Beim Kochen von [3.6-Dijod-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 229). — Tafeln (aus Xylol). F: 233,5—234° (korr.). 1 g löst sich in 7 cm^3 siedendem Xylol. — Bei langem Erhitzen mit Anilin auf 140° tritt eine tiefrote Färbung auf.

[4.5-Dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NI_2$, Formel III auf S. 396. *B.* Beim Kochen von [4.5-Dijod-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 231). — Existiert in zwei Formen: Gelbliche Nadeln (aus Xylol oder Eisessig) vom Schmelzpunkt 231,5—233° (korr.; bei raschem Erhitzen) oder Tafeln vom Schmelzpunkt 241,5—243° (korr.).

Die niedrigerschmelzende Form wandelt sich beim Erhitzen in die höherschmelzende Form um. Löslich in 8 Tln. siedendem Xylol oder in 50 Tln. siedendem Eisessig.

[5.6-Dichlor-3.4-dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_5O_2NCl_2I_2$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von [5.6-Dichlor-3.4-dijod-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (Pratt, Perkins, *Am. Soc.* **40**, 233). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 242,5—243,5° (korr.). 1 g löst sich in ca. 9 cm³ siedendem Xylol.

I. II. III. IV.

[4.5-Dichlor-3.6-dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_5O_2NCl_2I_2$, Formel V. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Pratt, Perkins, *Am. Soc.* **40**, 235). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 282,5—284° (korr.). 1 g löst sich in 18 cm³ siedendem Xylol oder 140 cm³ siedendem Eisessig. — Einw. von Anilin bei 130°: Pr., P.

V. VI. VII.

[3.6-Dichlor-4.5-dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_5O_2NCl_2I_2$, Formel VI. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Pratt, Perkins, *Am. Soc.* **40**, 234). — Hellgelbe Nadeln. F: 232—232,5° (korr.). 1 g löst sich in 6 cm³ siedendem Xylol oder 40 cm³ siedendem Eisessig.

[3.4.6-Trijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_6O_2NI_3$, Formel VII. *B.* Beim Kochen von [3.4.6-Trijod-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (Pratt, Perkins, *Am. Soc.* **40**, 233). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 254,5—255,5° (korr.). Löslich in ca. 18 Tln. siedendem Xylol.

N-Oxy-[(3.4.6-trijod-phthalsäure)-imid], N.N-[3.4.6-Trijod-phthalyl]-hydroxylamin $C_8H_2O_3NI_3 = C_6HI_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}N\cdot OH$ oder **Monoxim des [3.4.6-Trijod-phthalsäure]-anhydrids** $C_8H_2O_3NI_3 = C_6HI_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{CO}{>}O$. *B.* Beim Behandeln von [3.4.6-Trijod-phthalsäure]-anhydrid in wäßr. Suspension mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat und Erhitzen der Reaktions-Lösung auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der entstandenen Trijodphthalmonohydroxamsäure (Pratt, Young, *Am. Soc.* **40**, 1425). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 224—226° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Aceton, schwer in Methanol und Alkohol. Bildet rote, unlösliche Alkalisalze. — $NH_4C_8HO_3NI_3$. Dunkelrot. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. — $AgC_8HO_3NI_3$. Roter Niederschlag.

Methyläther $C_9H_4O_3NI_3 = C_8HO_2I_3N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt das Silbersalz des N.N-[3.4.6-Trijod-phthalyl]-hydroxylamins mit Methyljodid in Alkohol (Pratt, Young, *Am. Soc.* **40**, 1427). — Gelbe Blätter (aus Chloroform), gelbe Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Essigsäureanhydrid). Zersetzt sich bei 245—253° (korr.), ohne zu schmelzen.

Äthyläther $C_{10}H_6O_3NI_3 = C_8HO_2I_3N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (Pratt, Young, *Am. Soc.* **40**, 1427). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 241,5° bis 242,5° (korr.).

Isopropyläther $C_{11}H_8O_3NI_3 = C_8HO_2I_3N\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methyläther (Pratt, Young, *Am. Soc.* **40**, 1427). — Gelbe Nadeln. F: 182—186° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform + Alkohol.

Allyläther $C_{11}H_6O_3NI_3 = C_8HO_2I_3N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Analog dem Methyläther (Pratt, Young, *Am. Soc.* **40**, 1427). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 192—192,5° (korr.).

Benzyläther $C_{15}H_8O_3NI_3 = C_8HO_2I_3N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht das trockne Silbersalz des N.N-[3.4.6-Trijod-phthalyl]-hydroxylamins mit Benzylchlorid bis zum Verschwinden der roten Färbung (Pratt, Young, *Am. Soc.* **40**, 1427). — Gelbe Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 217—217,5° (korr.).

Acetat $C_{10}H_4O_4NI_3 = C_8HO_2I_3N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N.N-[3.4.6-Trijod-phthalyl]-hydroxylamin mit Essigsäureanhydrid (Pratt, Young, *Am. Soc.* **40**, 1427). — Hellgelbe Blätter (aus Chloroform). F: 223—224° (korr.).

Benzoat $C_{15}H_6O_4NI_3 = C_8HO_2I_3N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-[3.4.6-Trijod-phthalyl]-hydroxylamin mit Benzoylchlorid auf 140° (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1428). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 224—225° (korr.).

Tetrajodphthalsäure-imid $C_8HO_2NI_4 = C_6I_4<{CO \atop CO}>NH$. *B.* Beim Kochen von Tetrajodphthalsäure-anhydrid mit Formamid in Nitrobenzol (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 212). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: ca. 370—380° (korr.; Zers.). Löslich in Anilin, Phenol und Pyridin, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. 1 g löst sich in 70 cm^3 siedendem Nitrobenzol.

Tetrajodphthalsäure-anil $C_{14}H_5O_2NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrajodphthalsäure-anhydrid und Anilin in siedendem Nitrobenzol (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 212). — Gelbe Blätter (aus Nitrobenzol). F: 314—315° (korr.). Fast unlöslich in Eisessig, löslich in Xylol. 1 g löst sich in 8 cm^3 siedendem Nitrobenzol.

Tetrajodphthalsäure-[3-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2I_4 = C_8O_2I_4N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrajodphthalsäure-anhydrid mit m-Nitranilin in Nitrobenzol (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 213). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 318—319° (korr.). Löslich in Xylol und Nitrobenzol. Löslich in ca. 1000 Tln. siedendem Eisessig.

Tetrajodphthalsäure-o-tolylimid $C_{15}H_7O_2NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 213). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 314—315° (korr.). 1 g löst sich in 30 cm^3 siedendem Xylol.

Tetrajodphthalsäure-m-tolylimid $C_{15}H_7O_2NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem o-Tolylimid (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 213). — Gelbe Blätter (aus Xylol). F: 325° bis 326° (korr.). 1 g löst sich in 30 cm^3 siedendem Xylol.

Tetrajodphthalsäure-p-tolylimid $C_{15}H_7O_2NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem o-Tolylimid (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 213). — Gelbe Blätter (aus Xylol). F: 317° bis 318° (korr.). 1 g löst sich in 40 cm^3 siedendem Xylol.

Tetrajodphthalsäure-[4-oxy-anil] $C_{14}H_5O_3NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Tetrajodphthalsäure-anhydrid mit 4-Amino-phenol in heißem Xylol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 213). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 330—336° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Pyridin, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Xylol. — Wird durch siedendes Nitrobenzol zersetzt.

Tetrajodphthalsäure-[4-acetamino-anil] $C_{16}H_8O_3N_2I_4 = C_8O_2I_4N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrajodphthalsäure-anhydrid und 4-Amino-acetanilid in siedendem Nitrobenzol (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 214). — Gelbe Blätter (aus Nitrobenzol). F: 339° (korr.; Zers.). Löslich in Phenol und Pyridin, unlöslich in Xylol und Eisessig. 1 g löst sich in 400 cm^3 siedendem Nitrobenzol.

N-Oxy-[tetrajodphthalsäure-imid], N.N-Tetrajodphthalyl-hydroxylamin $C_8HO_3NI_4 = C_6I_4<{CO \atop CO}>N\cdot OH$ oder **Monoxim des Tetrajodphthalsäure-anhydrids** $C_8HO_3NI_4 = C_6I_4<{C(:N\cdot OH) \atop CO}>O$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrajodphthalsäure-anhydrid in wäßr. Suspension mit Hydroxylaminsulfat und Natriumdicarbonat (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 412). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Die Salze sind rot und unlöslich in allen Lösungsmitteln. — $AgC_8O_3NI_4$. Rote Flocken.

Methyläther $C_9H_3O_3NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt das Silbersalz des N.N-Tetrajodphthalyl-hydroxylamins mit Methyljodid in Äther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 413). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

Äthyläther $C_{10}H_5O_3NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot C_2H_5$ *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 413). — Gelbe Nadeln.

Propyläther $C_{11}H_7O_3NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz des N.N-Tetrajodphthalyl-hydroxylamins mit Propylbromid in Äther in einer Druckflasche auf 100° (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 414). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen.

Isopropyläther $C_{11}H_7O_3NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Propyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 414). — Gelbe Nadeln.

Butyläther $C_{12}H_9O_3NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 414). — Hellgelbe Nadeln.

Isoamyläther $C_{13}H_{11}O_3NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 414). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

n-Octyläther $C_{16}H_{17}O_3NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 414). — Gelbe Krystalle.

Allyläther $C_{11}H_5O_3NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 414). — Gelbe Krystalle.

Benzyläther $C_{15}H_7O_3NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz des N.N-Tetrajodphthalyl-hydroxylamins mit Benzylchlorid auf dem Wasserbad (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 414). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

Acetat $C_{10}H_3O_4NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Tetrajodphthalyl-hydroxylamin mit Acetanhydrid bis nahe zum Sieden (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 415). — Gelbe Nadeln (aus Essigester).

Benzoat $C_{15}H_5O_4NI_4 = C_8O_2I_4N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Tetrajodphthalyl-hydroxylamin mit Benzoylchlorid auf 135—150° (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* **40**, 415). — Gelbe Nadeln.

[4-Nitro-phthalsäure]-anil $C_{14}H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 507)*. F: 200—201° (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1328).

$O_2N\cdot C_6H_3<_{CO}^{CO}>N\cdot C_6H_5$

Schwefelanaloga des Phthalimids und ihre Derivate.

Monothiophthalsäure-anil, Thiophthalanil $C_{14}H_9ONS = C_6H_4<_{CS}^{CO}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phthalanil mit Phosphorpentasulfid in Xylol, am besten bei Gegenwart von wenig Anilin (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3033). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (korr.) (PRATT, BRILL, *Philippine J. Sci.* **9**, 108; *C.* **1915** I, 834). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Benzol, schwerer in Methanol, Benzin und Ligroin, unlöslich in Wasser (R., H.). Absorptionsspektrum: P., B. — Wird durch siedende alkoholische Natronlauge zu (nicht isoliertem) Thiophthalsäuremonoanilid aufgespalten, das beim Kochen in saurer Lösung Thiophthalanil zurückbildet (R., H.). Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Oxydieren der Reaktions-Lösung mit Kaliumferricyanid in der Kälte 2-[2-Carboxy-phenyl]-benzthiazol (Syst. No. 4312) (R., H.). Gibt beim Behandeln mit Hydroxylamin in heißem Alkohol 2-Phenyl-3-oximino-phthalimidin (S. 366) (R., H.). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 140—150° entsteht 2-Phenyl-3-imino-phthalimidin (S. 365) (R., H.). Beim Kochen mit Anilin erhält man 2-Phenyl-3-phenylimino-phthalimidin (S. 365) (R., H.).

N-Oxy-[monothiophthalsäure-imid], N.N-Monothiophthalyl-hydroxylamin $C_8H_5O_2NS = C_6H_4<_{CS}^{CO}>N\cdot OH$ oder **Monoxim des Thiophthalsäureanhydrids, 3-Oximino-thiophthalid** $C_8H_5O_2NS = C_6H_4<_{CS}^{C(:N\cdot OH)}>O$, **Thiophthaloxim.** *B.* Beim Kochen von Phthaloxim (S. 387) mit Phosphorpentasulfid in Xylol (PRATT, BRILL, *Philippine J. Sci.* **9**, 114; *C.* **1915** I, 834). — Rote Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 148,5° (korr.; Zers.). Absorptionsspektrum: P., B. Bildet purpurfarbene Alkalisalze, die durch Wasser zu der entsprechenden Hydroxamsäure hydrolysiert werden. — $NH_4C_8H_4O_2NS$. Purpurfarben. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_8H_5O_2NS + H_2SO_4$. Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 159° (korr.; geringe Zersetzung). Löslich in absol. Alkohol. Absorptionsspektrum: P., B.

Acetat $C_{10}H_7O_3NS = C_8H_4OSN\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (PRATT, BRILL, *C.* **1915** I, 834). — Orangefarbene Platten (aus Alkohol). F: 104° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Absorptionsspektrum: P., B.

Dithiophthalsäure-imid, Dithiophthalimid $C_8H_5NS_2 = C_6H_4<_{CS}^{CS}>NH$. *B.* Beim Kochen von Phthalimid mit Phosphorpentasulfid in Xylol (PRATT, BRILL, *Philippine J. Sci.* **9**, 108; *C.* **1915** I, 834). — Rote Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 180° (korr.). Absorptionsspektrum: P., B. Leicht löslich in Pyridin mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

2. Dioxo-Verbindungen $C_9H_7O_2N$.

1. ***2.3-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_9H_7O_2N = C_6H_4<_{NH\cdot CO}^{CH_2\cdot CO}$ ist desmotrop mit 2.3-Dioxy-chinolin, S. 242.

2. ***2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_9H_7O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH_2}_{NH\cdot CO}$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxy-chinolin, S. 242.

1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO—CH_2}_{N(CH_3)\cdot CO}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 507)*. *B.* Beim Erwärmen von N-Methyl-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid auf 70—80° (Höchster Farbw., D. R. P. 287803; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 153). — F: 250°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Leicht löslich in Natronlauge.

1-Phenyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO—CH_2}_{N(C_6H_5)\cdot CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von N-Phenyl-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid auf 130° (Höchster Farbw., D. R. P. 287803; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 153). — Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Leicht löslich in Natronlauge und in Natriumcarbonat-Lösung.

1-[2-Chlor-phenyl]-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4\langle{}^{CO—CH_2}_{N(C_6H_4Cl)\cdot CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 2'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit Essigsäureanhydrid (Höchster Farbw., D. R. P. 287803; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 153). — F: ca. 270°.

3. ***1.3-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Homophthalsäureimid, Homophthalimid*** $C_9H_7O_2N = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CO}_{CO—NH}$ ist desmotrop mit 1.3-Dioxy-isochinolin, S. 243.

N-Phenyl-homophthalimid, Homophthalsäureanil $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CO}_{CO—N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von Homophthalsäure mit Anilin auf 140—180° (Dieckmann, *B.* **47**, 1434). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 188°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Verhält sich beim Titrieren mit 0,1n-Kalilauge wie eine einbasische Säure. — Kuppelt in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumsalz unter Bildung von 2-Phenyl-1.3-dioxo-4-phenylhydrazono-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 436).

N-Benzyl-homophthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CO}_{CO—N\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$ *(S. 508)*. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (Dieckmann, *B.* **47**, 1434). Verhält sich bei der Titration mit 0,1n-Kalilauge wie eine einbasische Säure.

4. ***1.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_9H_7O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH_2}_{CO\cdot NH}$ ist desmotrop mit 1.4-Dioxy-isochinolin, S. 243.

5. ***2-Oxo-3-formyl-indolin, 3-Formyl-oxindol, Oxindol-aldehyd-(3)*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Thioindigoscharlach $C_6H_4<{}^{CO}_{S}>C:C<{}^{C_6H_4}_{CO}>NH$ (Syst. No. 4298) beim Erhitzen mit konz. Natronlauge (Friedlaender, Schwenk, *B.* **43**, 1974; Kalle & Co., D. R. P. 246338; *C.* **1912** I, 1741; *Frdl.* **11**, 200) oder besser beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (F., Kielbasinsky, *B.* **44**, 3101; Ka. & Co.). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213° (F., Sch.; F., K.; Ka. & Co.). Sehr schwer löslich in Ligroin, Benzol und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig (F., K.). — Gibt mit p-Phenylendiamin bezw. Benzidin gelbe Blättchen bezw. Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen (F., K.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung (F., K.).

Oxindol-aldehyd-(3)-anil $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH—CH:N\cdot C_6H_5}_{NH}\rangle CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxindol-aldehyd-(3) und Anilin in verd. Alkohol (Friedlaender, Kielbasinsky, *B.* **44**, 3102). — Gelbe Nadeln. F: 246° (Zers.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

Oxindol-aldehyd-(3)-p-tolylimid $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH-CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ NH\end{smallmatrix}\rangle CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog dem Anil (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3102). — Grüngelbe Blättchen (aus Benzol). F: 173°.

Oxindol-aldehyd-(3)-[2-carboxy-anil] $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH-CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ NH\end{smallmatrix}\rangle CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxindol-aldehyd-(3) und Anthranilsäure (FRIEDLAENDER, (SCHWENK, *B.* **43**, 1974). Beim Erhitzen von Indirubin mit konz. Natronlauge auf 150° (F., SCH., *B.* **43**, 1973). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). F: oberhalb 295°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $NaC_{16}H_{11}O_3N_2$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

Oxindol-aldehyd-(3)-[3-carboxy-anil] $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH-CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ NH\end{smallmatrix}\rangle CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxindol-aldehyd-(3) und 3-Amino-benzoesäure (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3102). — Gelbe Nadeln. F: oberhalb 290°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Oxindol-aldehyd-(3)-oxim $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH(CH:N\cdot OH)\\ NH\end{smallmatrix}\rangle CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Oxindol-aldehyd-(3) mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3102). — Krystalle. Schmilzt unscharf bei 150°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin. — Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren tritt ein skatolähnlicher Geruch auf.

Oxindol-aldehyd-(3)-phenylhydrazon $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH-CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ NH\end{smallmatrix}\rangle CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxindol-aldehyd-(3) und Phenylhydrazin in warmer Essigsäure (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3102). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 210°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in der Wärme in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Wird auch in Lösung am Licht und an der Luft rotbraun.

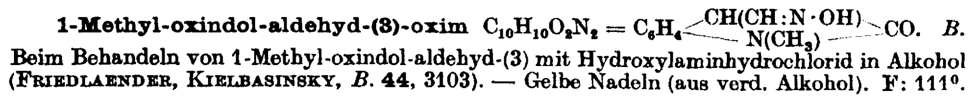
Azin des Oxindol-aldehyds-(3) $C_{18}H_{14}O_2N_4 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH-CH:N\cdot N:CH-CH\\ NH\end{smallmatrix}\rangle CO \quad OC\langle\begin{smallmatrix}\\ NH\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Oxindol-aldehyd-(3) mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in verd. Essigsäure (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3102). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 239°. Sehr schwer löslich auch in hochsiedenden Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge mit orangegelber Farbe. — Wird an der Luft oxydiert.

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3) $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH(CHO)\\ N(CH_3)\end{smallmatrix}\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen von [Thionaphthen-(2)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo mit alkoh. Kalilauge (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3103). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Ist leicht oxydierbar. Gibt mit p-Phenylendiamin orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 210° (Zers.), mit Benzidin grüngelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 218°. — Gibt in verd. Lösung mit Eisenchlorid unter Abscheidung dunkler Flocken eine bräunlichschwarze Färbung.

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3)-anil $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH-CH:N\cdot C_6H_5\\ N(CH_3)\end{smallmatrix}\rangle CO$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141° (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3104). Unlöslich in Säuren und Alkalien.

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3)-p-tolylimid $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH-CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ N(CH_3)\end{smallmatrix}\rangle CO$. Gelbliche Nadeln. F: 150° (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3104).

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3)-[3-carboxy-anil] $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH-CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ N(CH_3)\end{smallmatrix}\rangle CO$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 296° (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3104).



1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3)-oxim $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CH:N\cdot OH)\\N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3) mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (Friedlaender, Kielbasinsky, *B.* **44**, 3103). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111°.

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3)-phenylhydrazon $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH\text{——}CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ \\N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$. Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 193° (Friedlaender, Kielbasinsky, *B.* **44**, 3103). Schwer löslich in Wasser.

Azin des 1-Methyl-oxindol-aldehyds-(3) $C_{20}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH\text{—}CH:N\cdot N:CH\text{—}CH\\N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO \quad OC<\begin{smallmatrix}\\N(CH_3)\end{smallmatrix}>C_6H_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 211° (Friedlaender, Kielbasinsky, *B.* **44**, 3103). Löslich in Alkalien und in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

6. ***2.3-Dioxo-4-methyl-indolin*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-4-methyl-indolenin*** $C_9H_7O_2N$, Formel I bezw. II, ***4-Methyl-isatin*** *(S. 508)*. *B.* Neben 6-Methyl-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-m-toluidid mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (Sandmeyer, *Helv.* **2**, 240; vgl. Mayer, Schulze, *B.* **58** [1925], 1465).

I. (CH3; CO; CO; NH) II. (CH3; CO; C·OH; N)

5-Chlor-4-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Neben 5-Chlor-6-methyl-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[4-chlor-3-methyl-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (Sandmeyer, *Helv.* **2**, 240).

(CH3; Cl; CO; CO; NH)

7-Chlor-4-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[6-chlor-3-methyl-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (Sandmeyer, *Helv.* **2**, 241). — Orangegelbe Kystalle. F: 252°.

(CH3; CO; CO; NH; Cl)

7. ***2.3-Dioxo-5-methyl-indolin*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-5-methyl-indolenin*** $C_9H_7O_2N$, Formel III bezw. IV, ***5-Methyl-isatin*** *(S. 509)*. *B.* Man kondensiert 6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd mit Aceton (vgl. BASF, D.R.P. 128727; *Frdl.* **6**, 571) und oxydiert das (nicht isolierte) [6-Nitro-α-oxy-3-methyl-benzyl]-aceton mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung bei 60—70° (Höchster Farbw., D.R.P. 281052; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 253). Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-p-toluidid mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (Sandmeyer, *Helv.* **2**, 239; Geigy A.-G., D.R.P. 313725; *C.* **1919** IV, 665; *Frdl.* **13**, 450; vgl. Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 323). Man erhitzt den Methylester oder Äthylester der 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3371) mit $5^0/_0$iger Kalilauge auf dem Wasserbad, neutralisiert die Reaktions-Lösung nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure und erwärmt nochmals kurze Zeit auf dem Wasserbad (Guyot, Martinet, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 91). — Rote Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 187° (M.). — Geht bei Einw. von verd. Kalilauge in das Kaliumsalz der 5-Methyl-isatinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 692) über (M., *C. r.* **166**, 953; *A. ch.* [9] **11**, 115). Gibt beim Erwärmen mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und konz. Schwefelsäure 5-Methyl-4(oder 6)-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin (Reitzenstein, Breuning, *A.* **372**, 265, 276). Liefert mit Oxindol in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure [Indol-(3)]-[5-methyl-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3600) (Wahl, Bagard, *C. r.* **156**, 1384; *Bl.* [4] **15**, 332).

III. (CH3; CO; CO; NH) IV. (CH3; CO; C·OH; N)

5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}C{=}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 510)*. Liefert bei der Reduktion mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung 3-p-Toluidino-5-methyl-oxindol (Pummerer, Göttler, *B.* **43**, 1380).

5-Methyl-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{15}H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}C{=}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 510)*. *B.* Aus 5-Methyl-isatin und essigsaurem Phenylhydrazin in heißer wäßriger Lösung (Martinet, *A. ch.* [9] **11**, 92). Beim Kochen von 5-Methyl-dioxindol

mit Phenylhydrazin in Wasser, Alkohol oder Essigsäure (M., *C. r.* **168**, 690). — F: 268°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Thiophen grün (M., *A. ch.* [9] **11**, 92).

1.5-Dimethyl-isatin-p-tolylimid-(3) $C_{17}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3{<}^{C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}_{N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Behandeln von 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) mit Dimethylsulfat und Natriumäthylat-Lösung (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2078). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°.

1-α-Anthrachinonyl-5-methyl-isatin $C_{23}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Toluidino-anthrachinon mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 100°, zum Schluß auf 140° (BAYER & Co., D.R.P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255). — Orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe (B. & Co., D.R.P. 282490). Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 7-Methyl-3.4-phthalyl-acridon (S. 447) (B. & Co., D.R.P. 286095; *C.* **1915** II, 568; *Frdl.* **12**, 471). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

1.1′-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[5-methyl-isatin] $C_{32}H_{18}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D.R.P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255). — Orangefarbene Krystalle. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. Die Lösung in Alkali ist rot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Überführung in ein Acridon: B. & Co., D.R.P. 286095; *C.* **1915** II, 568; *Frdl.* **12**, 471.

4-Chlor-5-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Ein bei 205° schmelzendes Gemisch mit 6-Chlor-5-methyl-isatin entsteht beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[3-chlor-4-methyl-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 90—95° und Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 241).

6-Chlor-5-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung.

8. ***2.3-Dioxo-6-methyl-indolin*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-6-methyl-indolenin*** $C_9H_7O_2N$, Formel III bezw. IV, ***6-Methyl-isatin*** *(S. 511)*. *B.* Neben 4-Methyl-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-m-toluidid mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 240; vgl. MAYER, SCHULZE, *B.* **58** [1925], 1465).

5-Chlor-6-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* s. bei 5-Chlor-4-methyl-isatin, S. 401.

9. ***2.3-Dioxo-7-methyl-indolin*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-7-methyl-indolenin*** $C_9H_7O_2N$, Formel I bezw. II, ***7-Methyl-isatin*** *(S. 511)*. *B.* Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-o-toluidid mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 240). — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Umsetzen des Reaktionsprodukts (7-Methyl-isatinchlorid) mit α-Anthrol [Anthracen-(2)]-[7-methyl-indol-(2)]-indigo (S. 430) (BAYER & Co., D.R.P. 241825; *C.* **1912** I, 181; *Frdl.* **10**, 525). Gibt beim Erwärmen mit 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 7-Methyl-5-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* **372**, 263, 277). Bei Einw. von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther erhält man 7-Methyl-3-phenyl-dioxindol (Syst. No. 3239) (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **37**, 33).

7-Methyl-isatin-o-tolylimid-(2) $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{NH}{>}C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, bezw. desmotrope Form *(S. 512)*. *B.* Beim Erwärmen von Hydrocyancarbodi-o-tolylimid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 381) mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol auf 40° (BAYER & Co., D.R.P. 277396; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 259). — Rote Krystalle (aus Benzol).

4-Chlor-7-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure [5-chlor-2-methyl-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (Sandmeyer, *Helv.* **2**, 240). — Orangegelbe Krystalle. F: 273°.

5-Chlor-7-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[4-chlor-2-methyl-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser (Sandmeyer, *Helv.* **2**, 240). — Gelbbraune Krystalle. F: 265°.

6-Chlor-7-methyl-isatin-[3-chlor-2-methyl-anil]-(2) $C_{16}H_{12}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von N.N′-Bis-(3-chlor-2-methyl-phenyl)-cyanformamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 389)[1]) mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 40—45° (Bayer & Co., D.R.P. 277396; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 258). — Dunkelbraune Nadeln (aus Benzol). F: 164—165°.

10. ***1.3-Dioxo-4-methyl-isoindolin, [3-Methyl-phthalsäure]-imid*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 512)*. *B.* Beim Auflösen von 2.3-Dicyan-toluol in konz. Schwefelsäure und Eintragen der Lösung in Wasser (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1083). — F: 189—190° (korr.).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_2N$.

1. ***2.3-Dioxo-4.7-dimethyl-indolin*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-4.7-dimethyl-indolenin*** $C_{10}H_9O_2N$, Formel I bezw. II, ***4.7-Dimethyl-isatin.*** *B.* Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-p-xylidid mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (Sandmeyer, *Helv.* **2**, 240). — Orangegelbe Krystalle. F: 250°.

2. ***2.3-Dioxo-5.7-dimethyl-indolin*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-5.7-dimethyl-indolenin*** $C_{10}H_9O_2N$, Formel III bezw. IV, ***5.7-Dimethyl-isatin*** *(S. 515)*. *B.* Beim Erwärmen von 5.7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad und nachfolgenden Ansäuern mit verd. Salzsäure (Martinet, *A. ch.* [9] **11**, 92). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 243° (M.). Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in warmer Essigsäure. Löslichkeit in Benzol: M. Löslich in Alkalien mit violettschwarzer, bald in Gelb übergehender Farbe (M., *A. ch.* [9] **11**, 93).

Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Alkohol 5.7-Dimethyl-dioxindol (Martinet, *A. ch.* [9] **11**, 73). Geht bei Einw. von verd. Kalilauge in das Kaliumsalz der 3.5-Dimethyl-isatinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 692) über (M., *C. r.* **166**, 953; *A. ch.* [9] **11**, 116). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Benzol auf 100° Tetramethylisatoid-monomethyläther (S. 404) (Heller, *B.* **51**, 1271; vgl. He., *B.* **55** [1922], 2696; Hantzsch, *B.* **55**, 3182, 3191). 5.7-Dimethyl-isatin gibt beim Behandeln mit Diazomethan in Äther 2.3(oder 2.4 oder 3.4)-Dioxy-6.8-dimethyl-chinolin vom Schmelzpunkt 242° (S. 244) (He., *B.* **52**, 744). Bei Einw. von Hydroxylamin oder Acetaldoxim und Kalilauge entsteht 5.7-Dimethyl-isatin-oxim-(3) (Späth, *M.* **40**, 103). Überführung in einen blauen Küpenfarbstoff: Bayer & Co., D.R.P. 241825; *C.* **1912** I, 181; *Frdl.* **10**, 525. Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in wasserhaltigem Benzol auf dem Wasserbad Tetramethylisatoid (s. u.) (He., *B.* **51**, 184; vgl. He., Lauth, *J. pr.* [2] **112** [1926], 332; Hantzsch, *B.* **56** [1923], 2110). — Die alkoh. Lösung erteilt der Haut einen unangenehmen Geruch (M., *A. ch.* [9] **11**, 53). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot (M., *A. ch.* [9] **11**, 53). — $AgC_{10}H_8O_2N$. Grauroter Niederschlag. Leicht löslich in Pyridin mit blauroter Farbe (He., *B.* **51**, 184).

Tetramethylisatoid $C_{20}H_{18}O_4N_2$. Besitzt nach Hantzsch, *B.* **56** [1923], 2110; Heller, Lauth, *J. pr.* [2] **112** [1926], 332 nebenstehende Konstitution. — *B.* Aus dem Silbersalz des 5.7-Dimethyl-isatins durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in wasserhaltigem Benzol auf dem Wasserbad (He., *B.* **51**, 185; Ha., *B.* **56**, 2117; He., L., *J. pr.* [2] **112**, 335). — Dunkelrote Prismen. F: 204° (Zers.) (He., *B.* **51**, 185). Leicht löslich

[1]) Dort irrtümlich als N.N′-Bis-(6-chlor-2-methyl-phenyl)-cyanformamidin bezeichnet.

in Chloroform, Benzol, Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Äther (HE., *B.* **51**, 185). Unlöslich in 50%iger Schwefelsäure (HE., *B.* **51**, 185). — Geht beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln, allmählich auch beim Aufbewahren der Lösung in Benzol in das Lactam des 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-anilino]-5.7-dimethyl-indoxyls (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3596) über (HE., *B.* **51**, 185; HE., L., *J. pr.* [2] **112** [1926], 336). Liefert bei Einw. von verd. Natronlauge „β-Tetramethylisatoid" (s. u.) (HE., *B.* **51**, 187; HE., L., *J. pr.* [2] **112**, 336; vgl. dagegen HANTZSCH, *B.* **56**, 2112). Gibt beim Behandeln mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad Tetramethylisatoidmonomethyläther (s. u.) (HE., *B.* **51**, 186; vgl. *B.* **55** [1922], 2696). Liefert bei Einw. von Diazomethan in Äther 2.3(oder 2.4 oder 3.4)-Dioxy-6.8-dimethyl-chinolin vom Schmelzpunkt 253° (S. 244) (HE., *B.* **52**, 744). Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Alkohol erhält man ein Bis-phenylhydrazon(?) [gelbe Nadeln; F: gegen 216° (Zers.)] (HE., *B.* **51**, 186; vgl. HA., *B.* **56**, 2112). — Tetramethylisatoid löst sich in konz. Schwefelsäure mit trübdunkelvioletter Farbe (HE., *B.* **51**, 185; vgl. HA., *B.* **55** [1922], 3184).

„β-Tetramethylisatoid" $C_{20}H_{18}O_4N_2$. Zur Konstitution vgl. HELLER, *B.* **53** [1920], 1547; HE., LAUTH, *J. pr.* [2] **112** [1926], 332; vgl. dagegen HANTZSCH, *B.* **56** [1923], 2112. — *B.* Bei Einw. von verd. Natronlauge auf Tetramethylisatoid (S. 403) (HE., *B.* **51**, 187). — Blaurote Prismen. Sintert gegen 250°, schmilzt gegen 279°; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Aceton; leicht löslich in Ammoniak und verd. Natriumcarbonat-Lösung (HE., *B.* **51**, 187). — Geht beim Auflösen in Aceton sowie beim Erwärmen mit Eisessig in das Lactam des 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-anilino]-5.7-dimethyl-indoxyls (Syst. No. 3596) über (HE., *B.* **51**, 187, 188; vgl. HE., L.). Gibt bei längerer Einw. von verd. Natronlauge 5.7-Dimethyl-isatin (HE., *B.* **51**, 187). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach rötlichgelber Farbe (HE., *B.* **51**, 187). — Natriumsalz. Rot. Schwer löslich (HE., *B.* **51**, 187). — Silbersalz. Blaurotes Pulver. Löslich in Pyridin mit rötlicher, in verd. Natronlauge und Ammoniak mit blauroter Farbe (HE., *B.* **51**, 187).

Tetramethylisatoid-monomethyläther $C_{21}H_{20}O_4N_2$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. HELLER, *B.* **53** [1920], 1547, *B.* **55** [1922], 2696; HANTZSCH, *B.* **55**, 3182. — *B.* Beim Behandeln von Tetramethylisatoid (s. o.) mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **51**, 186). Man erhitzt das Silbersalz des 5.7-Dimethyl-isatins mit Methyljodid in Benzol unter Druck auf 100° (HE., *B.* **51**, 1271). — Rote Tafeln (aus Methanol). F: 232° (HE., *B.* **51**, 1271), 237° (Zers.) (HE., *B.* **55** [1922], 2696), ca. 245° (Zers.) (HA., *B.* **55**, 3182). Unlöslich in Alkalien (HE., *B.* **51**, 186). — Liefert bei längerem Erhitzen mit verd. Natronlauge oder Kochen mit Eisessig 5.7-Dimethyl-isatin (HE., *B.* **51**, 1272). Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol gelbrote Prismen vom Schmelzpunkt 203° (HE., *B.* **51**, 186).

„β-Tetramethylisatoid-monomethyläther" $C_{21}H_{20}O_4N_2$. Zur Konstitution vgl. HELLER, LAUTH, *J. pr.* [2] **112** [1926], 333. — *B.* Aus dem Silbersalz des „β-Tetramethylisatoids" bei längerer Einw. von Methyljodid in Methanol im Dunkeln (HE., *B.* **51**, 187) sowie aus dem Natriumsalz beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (HE., *B.* **51**, 188). Beim Behandeln von Tetramethylisatoid mit Diazomethan in Äther (HE., *B.* **51**, 188). — Gelbrote Tafeln (aus Methanol). F: gegen 210° (Zers.) (HE.). Unlöslich in verd. Alkalien (HE.). — Geht beim Erhitzen mit 50%iger Essigsäure in Tetramethylisatoidmonomethyläther über (HE.; HE., L.).

5.7-Dimethyl-isatin-oxim-(3) $C_{10}H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2<^{C(:N\cdot OH)}_{NH}>CO$. *B.* Beim Behandeln von 5.7-Dimethyl-isatin mit Hydroxylamin oder mit Acetaldoxim und verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (SPÄTH, *M.* **40**, 104). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230°.

5.7-Dimethyl-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{16}H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_2<^{C=N\cdot NH\cdot C_6H_5}_{NH}>CO$ bezw. desmotrope Formen (*S. 516*). *B.* Beim Kochen von 5.7-Dimethyl-dioxindol mit Phenylhydrazin in Wasser, Alkohol oder Essigsäure (MARTINET, *C. r.* **168**, 690). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). F: 274° (M., *A. ch.* [9] **11**, 94). Löslichkeit in Essigsäure: M., *A. ch.* [9] **11**, 94. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelbraune, rasch in Hellgrün übergehende Färbung (M., *A. ch.* [9] **11**, 94).

1.5.7-Trimethyl-isatin $C_{11}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_2<^{CO}_{N(CH_3)}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 5.7-Dimethyl-isatin mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid im Rohr auf 100° (HELLER, *B.* **51**, 184). — Dunkelrote Blätter (aus Methanol). F: 214°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Methanol und Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin. Löslich in warmen verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 161°. — Gibt langsam eine dunkelgrüne Indophenin-Reaktion.

4. 2.3-Dioxo-4.5.7-trimethyl-indolin bezw. **2-Oxy-3-oxo-4.5.7-trimethyl-indolenin** $C_{11}H_{11}O_2N$, Formel I bezw. II, **4.5.7-Trimethyl-isatin**. *B.* Aus 3-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-4.5.7-trimethyl-oxindol (Syst. No. 3427) beim Erwärmen mit Jod in Eisessig (HELLER, *A.* **375**, 278) oder mit Chromschwefelsäure + Essigsäure (HE., *B.* **51**, 1280). — Rote Nadeln (aus Xylol oder Essigsäure). F: 276°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in Wasser, Alkohol und Benzol (H., *A.* **375**, 278). Löslich in verd. Alkalien mit unbeständiger dunkelroter Farbe (H., *B.* **51**, 1280). — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Benzol auf dem Wasserbad dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 229—230° (H., *B.* **51**, 1281). — 4.5.7-Trimethyl-isatin gibt langsam eine braune bis blaugrüne Indopheninreaktion (H., *A.* **375**, 279). — Silbersalz. Krystalle (aus Benzol) oder Nadeln. Schmilzt von 250° an (H., *B.* **51**, 1281). Schwer löslich in heißem Benzol mit brauner Farbe.

I. CH_3, CH_3, CH_3 am Benzolring; CO, CO, NH

II. CH_3, CH_3, CH_3 am Benzolring; CO, C·OH, N

4.5.7-Trimethyl-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{17}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H<^{C=N\cdot NH\cdot C_6H_5}_{NH}>CO$. *B.* Aus 4.5.7-Trimethyl-isatin und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (HELLER, *A.* **375**, 279). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Toluol). F: 248°.

6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. 5.8-Dioxo-5.8-dihydro-chinolin, Chinolinchinon-(5.8) $C_9H_5O_2N$, Formel III.

III. O, O, N

IV. HO·N, O, N

V. ON, HO, N

Chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5) bezw. **5-Nitroso-8-oxy-chinolin** $C_9H_6O_2N_2$, Formel IV bezw. V *(S. 518)*. Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf 100° eine bei 220° (Zers.) schmelzende Verbindung, bei längerem Kochen 5-Amino-8-oxy-chinolin (COHN, *J. pr.* [2] **83**, 504). Einw. von Alkalisulfit: C. — Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die LIEBERMANNsche Reaktion.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_2N$.

1. ***4.5-Dioxo-2-phenyl-Δ²-pyrrolin*** $C_{10}H_7O_2N = \begin{matrix} OC & — & CH \\ | & & \| \\ OC\cdot NH & \cdot & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus salzsaurem oder pikrinsaurem 5-Oxo-4-methylimino-2-phenyl-Δ²-pyrrolin beim Behandeln mit Wasser (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* **43**, 3354). — Ziegelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin und Wasser, unlöslich in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf 100° Benzoylbrenztraubensäure. Beim Auflösen in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Ansäuern erhält man α-Oxo-γ-imino-γ-phenyl-buttersäure. Beim Schütteln mit konz. Ammoniak entsteht α-Oxo-γ-imino-γ-phenyl-buttersäureamid. — Löslich in Natriumäthylat-Lösung mit blauvioletter Farbe. Gibt beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine intensive grüne Färbung (M., M., *B.* **43**, 3348).

5-Oxo-4-methylimino-2-phenyl-Δ²-pyrrolin, 4-Methylimino-2-phenyl-Δ²-pyrrolon-(5) $C_{11}H_{10}ON_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot N:C & — & CH \\ | & & \| \\ OC\cdot NH & \cdot & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-Methylimino-β-benzoyl-propionsäurenitril beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Methanol unter Kühlung; man erhält die freie Base aus dem Hydrochlorid beim Behandeln mit Natrium-

dicarbonat (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3351). — Grünlichgelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Methanol). Gibt das Krystallwasser beim Erhitzen im Vakuum nicht ab (M., M., *B.* 43, 3349). F: 110—120° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, schwer in Benzol, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von verd. Salzsäure das Hydrochlorid zurück. Beim Behandeln mit Natronlauge erhält man das Natriumsalz. — $NaC_{11}H_9ON_2 + 2H_2O$. Rot. F: 80—85°. Hygroskopisch. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. Gibt bei der Einw. von Salzsäure das Hydrochlorid. — $C_{11}H_{10}ON_2 + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 147—150°. — $C_{11}H_{10}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Dunkelrote, etwas hygroskopische Nadeln. F: 114°. Verliert das Krystallwasser beim Erhitzen im Vakuum. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Liefert bei der Einw. von Wasser 4.5-Dioxo-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin. Reizt zum Niesen. — Pikrat $C_{11}H_{10}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Krystalle (aus Methanol). F: 178°. Löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligron.

5-Oxo-4-oximino-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin $C_{10}H_8O_2N_2$ = HO·N:C——CH / OC·NH·C·C_6H_5. *B.* Aus 4.5-Dioxo-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin oder aus dem Hydrochlorid des 5-Oxo-4-methylimino-2-phenyl-Δ^2-pyrrolins beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3357). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 213° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Löslich in verd. Alkalien mit brauner Farbe.

Verbindung $C_{10}H_{11}O_3N_3$ (wahrscheinlich γ-Imino-α-oximino-γ-phenyl-butyrhydroxamsäure). *B.* Aus 5-Oxo-4-oximino-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin bei der Einw. von Hydroxylamin in Natronlauge (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin $C_{16}H_{13}ON_3$ = C_6H_5·NH·N:C——CH / OC·NH·C·C_6H_5. *B.* Aus 4.5-Dioxo-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin oder aus dem Hydrochlorid des 5-Oxo-4-methylimino-2-phenyl-Δ^2-pyrrolins durch Kochen mit Phenylhydrazinhydrochlorid in Alkohol (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3358). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, Benzol, Ligroin und Chloroform, sehr schwer in Äther und Wasser. Unlöslich in Natronlauge und verd. Säuren.

5-Oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin $C_{16}H_{12}O_3N_4$ = O_2N·C_6H_4·NH·N:C——CH / OC·NH·C·C_6H_5. *B.* Aus 4.5-Dioxo-2-phenyl-Δ^2-pyrrolin oder aus dem Hydrochlorid des 5-Oxo-4-methylimino-2-phenyl-Δ^2-pyrrolins durch Kochen mit 4-Nitrophenylhydrazin in Eisessig (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3358). — Rote Nadeln (aus Amylalkohol). F: 285° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Löslich in verd. Alkalilauge mit blauer Farbe.

2. ***2.5-Dioxo-3-phenyl-Δ^3-pyrrolin, Phenylmaleinsäure-imid*** $C_{10}H_7O_2N$ = HC═══C·C_6H_5 / OC·NH·CO.

Phenylmaleinsäureanil $C_{16}H_{11}O_2N$ = HC═══C·C_6H_5 / OC·N(C_6H_5)·CO. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-Δ^3-pyrrolon-(5) durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* 411, 377). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol.

Phenylmaleinsäure-[4-brom-anil] $C_{16}H_{10}O_2NBr$ = HC═══C·C_6H_5 / OC·N(C_6H_4Br)·CO. *B.* Aus 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-Δ^3-pyrrolon-(5) durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig in der Wärme (ALMSTRÖM, *A.* 411, 374). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 158—159°. Leicht löslich in heißem Eisessig und heißem Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Reduziert Permanganat, addiert aber kein Brom. Liefert beim Kochen mit Natronlauge und Ansäuern der Lösung Phenylmaleinsäureanhydrid und Phenylfumarsäure.

Phenylchlormaleinsäureanil $C_{16}H_{10}O_2NCl$ = ClC═══C·C_6H_5 / OC·N(C_6H_5)·CO. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-Δ^3-pyrrolon-(5) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphor-

oxychlorid auf 90° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 377). — Nadeln (aus Eisessig). F: 103—104°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Äther, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Ligroin. — Reduziert Permanganat-Lösung. Addiert nicht Brom. Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge und Ansäuern der Lösung Phenylchlormaleinsäureanhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 262).

Phenylbrommaleinsäure-[4-brom-anil] $C_{16}H_9O_2NBr_2$ = $\begin{array}{l}BrC\text{=====}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-Δ^2-pyrrolon-(5) durch Kochen mit ca. 4 Mol Brom in Eisessig und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 379). — Existiert in zwei Modifikationen: hellgelbe Tafeln, F: 105—107° und gelbe Säulen, F: 128—130°. Beide Modifikationen können durch Impfen der Schmelze ineinander übergeführt werden. Aus kalten Lösungen scheidet sich vorzugsweise die niedrigerschmelzende, aus warmen Lösungen die höherschmelzende Form ab. Beim Aufbewahren geht die niedrigerschmelzende Form in die höherschmelzende über. Beide Modifikationen sind leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Ligroin, reduzieren Permanganat-Lösung, absorbieren kein Brom und liefern beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung und Ansäuern der mit Wasser verdünnten Lösung [α'-Äthoxy-α-phenyl-maleinsäure]-anhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 353) und 4-Brom-anilin.

3. ***2-Oxo-6-formyl-1.2-dihydro-chinolin, 6-Formylchinolon-(2), Chinolon-(2)-aldehyd-(6)*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. [Formel: OHC·C₆H₃ mit CH=CH, NH—CO]

1-Methyl-chinolon-(2)-aldehyd-(6) $C_{11}H_9O_2N$ = $OHC\cdot C_6H_3\langle\begin{array}{l}CH\text{==}CH\\ N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus dem Jodmethylat des Chinolin-aldehyds-(6) durch Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 33). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. — Liefert bei der Behandlung mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(6).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_2N$.

1. ***4.6-Dioxo-2-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin*** $C_{11}H_9O_2N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CO\cdot CH\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-2-phenyl-pyridin, S. 244.

1-Oxy-4.6-dioxo-2-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{11}H_9O_3N$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{—}CO\text{—}CH\\ OC\cdot N(OH)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4298) beim Erhitzen mit alkoh. Lauge auf dem Wasserbad (SCHÖTTLE, *B.* **45**, 2344; Ж. **47**, 666). — Nadeln (aus Ligroin). F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Benzol und heißem Äther; leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak. — $AgC_{11}H_8O_3N$.

[Formel: $\begin{array}{l}OC\text{—}C{=}C\cdot C_6H_5\\ HC\quad CO\\ C_6H_5\cdot C\text{—}N\text{—}O\end{array}$]

2. ***2.6-Dioxo-4-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, β-Phenyl-glutaconsäureimid*** $C_{11}H_9O_2N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot C(C_6H_5):CH\\ OC\text{—}NH\text{—}CO\end{array}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-phenyl-pyridin.

β-Phenyl-glutaconsäure-methylimid $C_{12}H_{11}O_2N$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{—}C(C_6H_5){=}CH\\ OC\text{—}N(CH_3)\text{—}CO\end{array}$. *B.* Aus der Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols (Syst. No. 4196) und Natriummalonat in Wasser (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 569). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Löst sich in Alkalien. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 204°. Verliert beim Umkrystallisieren aus Alkohol die Salzsäure. — Sulfat. F: 256°. Verliert beim Umkrystallisieren aus Alkohol die Schwefelsäure.

β-Phenyl-glutaconsäure-anil $C_{17}H_{13}O_2N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot C(C_6H_5):CH\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$ (*S. 520*). *B.* Durch Erhitzen von β-Phenyl-glutaconsäuremonoanilid auf 150° (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 870).

3. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-phenyl-Δ^3-pyrrolin, Methyl-phenyl-maleinsäure-imid*** $C_{11}H_9O_2N$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{====}C\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{array}$.

Methyl-phenyl-maleinsäure-anil $C_{17}H_{13}O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot C = C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Methyl-1.4-diphenyl-Δ^4-pyrrolon-(2) bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **416**, 284). — Hellgelbe Tafeln (aus Methanol). F: 106—107°. — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und Ansäuern der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts Methylphenylmaleinsäureanhydrid.

4. ***1.8-Oxalyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 2.3-Dioxo-1.7-trimethylen-indolin, 1.7-Trimethylen-isatin*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1628; M., *C. r.* **166**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 106). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Wasser. — Liefert bei der Einw. von Kalilauge [1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(8)]-glyoxylsäure (M., *C. r.* **166**, 999; *A. ch.* [9] **1**. 127). Gibt beim Behandeln mit Kaliumcyanid und Salzsäure 3-Cyan-1.7-trimethylen-dioxindol (M., *C. r.* **166**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 63). — Löslich in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz von Thiophen in Blau übergeht.

CH_2 CH_2 N CH_2 OC CO

1.7-Trimethylen-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{17}H_{15}ON_3 = H_2C\begin{matrix} CH_2\cdot C_6H_3\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ CH_2\cdot N \quad CO \end{matrix}$. *B.* Aus 1.7-Trimethylen-isatin (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 107) oder 1.7-Trimethylen-dioxindol (M., *C. r.* **168**, 691) und Phenylhydrazin in Lösung. — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure), F: 150° (M., *A. ch.* [9] **11**, 107); Krystalle (aus Alkohol und aus Essigsäure), F: 142° (M., *C. r.* **168**, 691). Löslich in warmem Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in siedendem Wasser; siedender Alkohol löst 3—4%. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure nicht hydrolysiert. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiver roter Farbe.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{11}O_2N$.

1. ***2.6-Dioxo-3-methyl-4-phenyl-1.2.5.6 (oder 1.2.3.6)-tetrahydro-pyridin, γ(oder α)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure-imid*** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):C\cdot CH_3 \\ OC \quad NH \quad CO \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC:C(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \\ OC — NH — CO \end{matrix}$.

γ(oder α)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure-anil[1]) $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5):C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC:C(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure-monoanilid beim Erhitzen auf 160° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1577). Aus den drei Formen der α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure beim Erhitzen mit 1 Mol Anilin auf 170° (TH., W.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 216°.

2. ***2.5-Dioxo-3-äthyl-4-phenyl-Δ^3-pyrrolin, Äthyl-phenyl-maleinsäure-imid*** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C = C\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$.

Äthylphenylmaleinsäure-anil $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C = C\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Äthyl-1.4-diphenyl-Δ^4-pyrrolon-(2) bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **416**, 288). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 79—80°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Methanol. — Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und folgenden Ansäuern der Lösung Äthylphenylmaleinsäureanhydrid.

3. ***4-Phenyl-3-acetyl-Δ^4-pyrrolon-(2)*** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C — CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

---

[1]) Zur Konstitution der Methyl-β-phenyl-glutaconsäuren vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienene Arbeit von GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2443.

1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ^4-pyrrolon-(2) $C_{18}H_{15}O_2N$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{———}CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus Phenacylanilin beim Kochen mit Acetessigsäureäthylester oder Acetessigsäuremethylester (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 361, 362). — Gelbe Säulen (aus Eisessig). F: 111—112°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Ligroin. Ziemlich schwer löslich in Natronlauge. — Reduziert Permanganat in Aceton. Absorbiert Brom in Eisessig. Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure 1.3-Diphenyl-Δ^3-pyrrolon-(5); dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°), mit Hydrazinhydrat oder mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (A., *A.* **411**, 372). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° 3-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl-Δ^4-pyrrolon-(2) und 3-Methyl-1.4-diphenyl-Δ^4-pyrrolon-(2) (A., *A.* **416**, 282). Beim Erhitzen des Natriumsalzes $NaC_{18}H_{14}O_2N + H_2O$ (s. u.) mit Methyljodid auf 100° entsteht ebenfalls 3-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl-Δ^4-pyrrolon-(2) (A., *A.* **416**, 283). Bei der Einw. von Natronlauge und Dimethylsulfat erhält man 2-Methoxy-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol und geringe Mengen 3-Methyl-1.4-diphenyl-Δ^4-pyrrolon-(2) (A., *A.* **416**, 285). Einw. von Diazomethan in Äther: A., *A.* **416**, 289. Gibt beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Acetylchlorid eine Verbindung $C_{18}H_{15}O_3N$ (s. u.) (A., *A.* **416**, 289). — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkoholisch-sodaalkalischer Lösung eine gelbrote Färbung (A., *A.* **416**, 290). Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelgrüne Färbung (A., *A.* **411**, 362). — $NaC_{18}H_{14}O_2N + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren und beim Erwärmen; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (A., *A.* **411**, 362; **416**, 281). — $NaC_{18}H_{14}O_2N + C_2H_6O$. Zersetzliche Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich beim Aufbewahren dunkelgrün (A., *A.* **411**, 363; **416**, 281).

Verbindung $C_{18}H_{15}O_3N$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ^4-pyrrolon-(2) beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Benzol und nachfolgenden Kochen mit Acetylchlorid (ALMSTRÖM, *A.* **416**, 289). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine schwarzrote Färbung.

Monoxim $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{———}CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ^4-pyrrolon-(2) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 362). — Tafeln (aus Alkohol). F: 188° (Zers.). Löslich in warmer Natronlauge.

1-β-Naphthyl-4-phenyl-3-acetyl-Δ^4-pyrrolon-(2) $C_{22}H_{17}O_2N$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{———}CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus β-Naphthyl-phenacylamin beim Kochen mit Acetessigester (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 370). — Grünlichgelbe Säulen (aus Eisessig). F: 117—118°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. Kaum löslich in Natronlauge. — Reduziert Permanganat. Absorbiert Brom. Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure 1-β-Naphthyl-3-phenyl-Δ^3-pyrrolon-(5). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine schwarzgrüne Färbung.

Monoxim $C_{22}H_{18}O_2N_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{———}CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 370). — Säulen (aus Eisessig). F: 186° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol; löslich in Natronlauge.

4. ***1.3-Diacetyl-pyrrocolin, 1.3-Diacetyl-indolizin,*** Picolid $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1070. — *B.* Aus α-Picolin durch Erhitzen mit 6—7 Tln. Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—220° (SCHOLTZ, *B.* **45**, 739). — Nadeln (aus Wasser). F: 176° (SCH.). Kp: 360° (geringe Zersetzung) (SCH., *B.* **45**, 735). Löslich in ca. 50 Tln. kaltem Alkohol; sehr leicht löslich in Chloroform, Pyridin und Eisessig, fast unlöslich in Äther (SCH.). Löslich in konz. Salzsäure, fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus (SCH.). — Entfärbt Permanganat-Lösung (SCH.). Addiert Brom in Chloroform-Lösung (SCH.). Gibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure Pyrrocolin (S. 120) (SCH.). Liefert bei der Einw. von 25%iger Salpetersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur x-Nitro-1(oder 3)-acetyl-pyrrocolin, beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessig x.x-Dinitro-pyrrocolin(?) (SCH., *B.* **45**, 1722; vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1069). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Eisessig + Chlorwasserstoff zu 1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-[β-chlor-β-phenyl-propionyl]-pyrrocolin (SCH., *B.* **45**, 1721), in alkal. Lösung zu

[Formel: C·CO·CH₃ / N, C, CH / CO·CH₃]

1.3-Dicinnamoyl-pyrrocolin (SCH., *B.* **45**, 740). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther 3(oder 1)-[α-Oxy-isopropyl]-1(oder 3)-acetyl-pyrrocolin (SCH., FRAUDE, *B.* **46**, 1077).

Monoxim $C_{12}H_{12}O_2N_2 = NC_8H_5(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 244° (SCHOLTZ, *B.* **45**, 740).

Monophenylhydrazon $C_{18}H_{17}ON_3 = NC_8H_5(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168° (SCHOLTZ, *B.* **45**, 740).

Monosemicarbazon $C_{13}H_{14}O_2N_4 = NC_8H_5(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 233° (SCHOLTZ. *B.* **45**, 740).

5. ***6-Methyl-1.8-oxalyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 2.3-Dioxo-5-methyl-1.7-trimethylen-indolin, 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern (MARTINET, *C. r.* **166**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 108). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in siedendem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge [6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(8)]-glyoxylsäure (M., *A. ch.* [9] **11**, 128). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach orangegelber Farbe, die auf Zusatz von Thiophen in Blau übergeht.

5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{18}H_{17}ON_3$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CH_2\cdot N\text{———}CO\end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von Phenylhydrazin auf 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin (M., *C. r.* **166**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 109) oder auf 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol (M., *C. r.* **168**, 691). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 177°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter Farbe, die allmählich in Gelb übergeht.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{13}O_2N$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-3-benzyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure-imid*** $C_{13}H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3):C\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ OC\text{—}NH\text{—}CO\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-methyl-3-benzyl-pyridin, S. 245.

β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure-anil[1]) $C_{19}H_{17}O_2N$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3):C\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure-monoanilid auf 160° (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1747). Beim Erhitzen von β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure oder β-Methyl-α-benzyl-glutaconsäure mit Anilin auf 160° (B., TH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Unlöslich in Äther. Verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure.

2. ***4-p-Tolyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2)*** $C_{13}H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\text{———}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ HC\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-4-p-tolyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) bezw. 1-Phenyl-2-oxy-4-p-tolyl-3-acetyl-pyrrol $C_{19}H_{17}O_2N$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\text{———}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\text{———}C\cdot CO\cdot CH_3\\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von ω-Anilino-4-methyl-acetophenon mit Acetessigester (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 364). — Grünlichgelbe Säulen (aus Alkohol). F: 100—101°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol, Eisessig und Äther, schwer in Ligroin. Löslich in Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelgrüne Färbung.

Monoxim $C_{19}H_{18}O_2N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\text{———}CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3\\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-4-p-tolyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 365). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 202° (Zers.).

---

[1]) Zur Konstitution der β-Methyl-benzyl-glutaconsäuren vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienene Arbeit von KON, WATSON, *Soc.* **1932**, 2.

3. ***3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-4-benzal-pyrrolidin, γ.γ-Dimethyl-α-benzal-tetramsäure*** $C_{13}H_{13}O_2N$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:C\text{——}CO\\ \quad OC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Aus γ.γ-Dimethyl-tetramsäure (S. 332) durch Erhitzen mit Benzaldehyd auf 160° (GABRIEL, *B.* **47**, 3037). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 168—170°.

4. ***3-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2)*** $C_{13}H_{13}O_2N$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3\\ \quad HC\cdot NH\cdot CO\end{array}$.

3-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) $C_{19}H_{17}O_2N$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3\\ \quad HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolon-(2) durch Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung auf 100° oder aus der Natriumverbindung des 1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ⁴-pyrrolons-(2) beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (ALMSTRÖM, *A.* **416**, 282, 283). — Krystalle (aus Methanol). F: 115—116°. — Reduziert Permanganat in Aceton langsam.

Monosemicarbazon $C_{20}H_{20}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\ \quad HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* **416**, 283). Krystalle (aus Alkohol). F: 217° (Zers.).

5. ***5-Methyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin, 5-Methyl-1.3-diacetyl-indolizin,*** Methylpicolid $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1072. — *B.* Aus 2.4-Dimethylpyridin bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—220° (SCHOLTZ, *B.* **45**, 746; *Ar.* **251**, 673). — Tafeln (aus Wasser). F: 180°. — Gibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure 5-Methyl-pyrrocolin (S. 125).

[Formel: CH_3 … C·CO·CH₃, N, C=CH, CO·CH₃]

Monoxim $C_{13}H_{14}O_2N_2 = NC_8H_4(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Bei Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumacetat auf 5-Methyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin in verd. Alkohol (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 674). — Nadeln (aus Alkohol). F: 256°.

Monophenylhydrazon $C_{19}H_{19}ON_3 = NC_8H_4(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Methyl-1.3-diacetyl-indolizin und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 674). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 166°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

6. ***5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4)*** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4) durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphoniumjodid in Eisessig, neben 3-Amino-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4) (GABRIEL, *B.* **44**, 75). Durch Kochen von 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4) oder von 5.5-Dimethyl-2-[2-carboxy-phenyl]-Δ²-pyrrolon-(4) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (G., *B.* **44**, 78). — Nadeln. F: 172—173°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heißem Alkohol. — Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure x-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4).

[Formel: C₆H₄—HC——CH₂; CO·N·C(CH₃)₂·CO]

Monoxim $C_{13}H_{14}O_2N_2 = NC_{13}H_{13}O(:N\cdot OH)$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und alkoh. Kalilauge (GABRIEL, *B.* **44**, 78). — Prismen (aus Alkohol). F: 220—221,5° (Zers.). Unlöslich in Ammoniak.

Monophenylhydrazon $C_{19}H_{19}ON_3 = NC_{13}H_{13}O(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) und Phenylhydrazin in Essigsäure (GABRIEL, *B.* **44**, 78). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 215—217,5°.

x-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) $C_{13}H_{12}O_4N_2$ = $O_2N\cdot C_{13}H_{12}O_2N$. *B.* Aus 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (GABRIEL, *B.* **44**, 79). — Säulen (aus Alkohol). F: 172—173° (Zers.).

7. ***2.6-Dimethyl-1.8-oxalyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 2.3-Dioxo-5-methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-indolin, 5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-isatin*** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-dioxindol-carbonsäure-(3)-

[Formel: CH₃ … CH₂, CH₂, N, CH·CH₃, OC——CO]

äthylester (Syst. No. 3371) beim Behandeln mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern (MARTINET, *C. r.* **166**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 109). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Löslich in Eisessig und siedendem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge [2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(8)]-glyoxylsäure (Syst. No. 3366) (M., *A. ch.* [9] **11**, 129). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die auf Zusatz von Thiophen in Blau übergeht.

5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{19}H_{19}ON_3$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot HC$——N——CO. *B.* Aus 5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-isatin und Phenylhydrazin in Essigsäure (MARTINET, *C. r.* **166**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 110). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 141°. Löslich in Äther und warmem Alkohol. Löslich in Schwefelsäure mit roter Farbe, die schnell in Gelb übergeht.

7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

1. Chinolyl-(4)-glyoxal $C_{11}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

CO·CHO (Formel)

4-Oximinoacetyl-chinolin, Oximinomethyl-chinolyl-(4)-keton $C_{11}H_8O_2N_2$ = $HO\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus 4-Acetyl-chinolin bei der Einw. von Amylnitrit und Natriumäthylat-Lösung (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, *B.* **46**, 62). — Wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 237—242° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol und Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-[β-Amino-α-oxy-äthyl]-chinolin.

2. 4-[α.β-Dioxo-propyl]-chinolin, Methyl-[chinolyl-(4)]-diketon $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

CO·CO·CH₃ (Formel)

4-[α-Oximino-propionyl]-chinolin, [α-Oximino-äthyl]-[chinolyl-(4)]-keton $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus 4-Propionyl-chinolin beim Behandeln mit Äthylnitrit und Natriumäthylat-Lösung (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1031). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 220°.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{11}O_2N$.

1. ***4.6-Dioxo-2-methyl-5-benzal-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin*** $C_{13}H_{11}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot CH$ / $OC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$.

1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-benzal-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{19}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——CO——CH / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin durch Erhitzen mit Benzaldehyd in alkoh. Kalilauge (ZONEW, PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. **45**, 1098; *C.* **1914** I, 676). — F: 308—309°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, unlöslich in Wasser.

2. ***5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4)*** $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_4—C═══CH / ·CO·N·C(CH₃)₂·CO (Formel)

B. Aus 2.2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ⁴-pyrrolon-(3) durch Erhitzen auf ca. 190° oder durch Kochen mit Mineralsäuren (GABRIEL, *B.* **44**, 74). Beim Erhitzen von Methyl-[α-phthalimido-isopropyl]-keton mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (G., *B.* **46**, 1341). Beim Kochen von 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (G., *B.* **44**, 72, 74) oder von 5.5-Dimethyl-3-cyan-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4) (G., *B.* **46**, 1350) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48). — Nadeln (aus Wasser). F: 125—126°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) (G., *B.* **44**, 77). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht 3-Brom-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4), bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei höchstens 20° 3-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4) (G., *B.* **44**, 75). Beim Erwärmen mit Alkalien erhält man 2.2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ⁴-pyrrolon-(3) (G., *B.* **44**, 74).

3 - Brom - 5.5 - dimethyl - 1(CO).2 - benzoylen - Δ² - pyrrolon - (4) $C_{13}H_{10}O_2NBr$ = $C_6H_4 \cdot C \equiv CBr$ / $OC—N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO$. *B.* Aus 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4) und Brom in Eisessig (GABRIEL, *B.* **44**, 75). — Gelbliche Säulen (aus Eisessig). F: 224—225°.

3 - Nitro - 5.5 - dimethyl - 1(CO).2 - benzoylen - Δ² - pyrrolon - (4) $C_{13}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot NO_2$ / $OC—N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO$. *B.* Aus 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4) durch Einw. von rauchender Salpetersäure bei höchstens 20° (GABRIEL, *B.* **44**, 75). Aus 4-Nitro-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ⁴-pyrrolon-(3) beim Kochen mit Acetanhydrid (G., *B.* **44**, 83). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 264—265° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter in heißem Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) und 3-Amino-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{13}O_2N$.

1. ***5-Methyl-5-äthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4)*** $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-2-äthyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ⁴-pyrrolon-(3) über den Schmelzpunkt (PFAEHLER, *B.* **46**, 1715). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 94—95°.

C_6H_4: C≡CH / ·CO·N·C(CH₃)(C₂H₅)·CO

2. ***3.5.5-Trimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4)*** $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Äthyl-[α-phthalimido-isopropyl]-keton durch Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* **47**, 2923). — Krystalle. F: 204—205° (Gelbfärbung).

C≡C·CH₃ / ·CO·N·C(CH₃)₂·CO

5. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{15}O_2N$.

1. ***2-Methyl-4-phenyl-3.5-diacetyl-pyrrol*** $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot C—C \cdot CO \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$.

2 - Methyl - 1.4 - diphenyl - 3.5 - diacetyl - pyrrol $C_{21}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot C—C \cdot CO \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-pyrrol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 303). — Tafeln (aus Methanol). F: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd und alkoh. Natronlauge 2-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-dicinnamoyl-pyrrol.

2. ***5.5-Diäthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4)*** $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2-Diäthyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ⁴-pyrrolon-(3) durch Erhitzen auf 200° (PFAEHLER, *B.* **46**, 1710). — Nadeln (aus Ligroin). F: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Ammoniak.

C≡CH / ·CO·N·C(C₂H₅)₂·CO

6. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{19}O_2N$.

1. ***„Dimethylketen-Chinolin"*** $C_{17}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 524*). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in heißem Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 18). — Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation zum größten Teil unter Bildung von Chinolin und einer bei 184—185° schmelzenden Verbindung; bei längerem Erhitzen auf 250° erhält man Chinolin und 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandion-(2.4). Wird durch Permanganat in alkal. Lösung oxydiert. Addiert Brom in Chloroform.

CH=CH / N—CH—C(CH₃)₂ / OC CO / C(CH₃)₂

2. **„Dimethylketen-Isochinolin"** $C_{17}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dimethylketen und Isochinolin in äther. Lösung (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 22). — Blättchen oder Nadeln (aus Methanol). F: 105°. — Liefert mit verd. Salzsäure α-[2-Isobutyryl-1.2-dihydro-isochinolyl-(1)]-isobuttersäure (S. 509).

7. **„Diäthylketen-Chinolin"** $C_{21}H_{27}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diäthylketen und Chinolin in Äther (STAUDINGER, MAIER, *A.* **401**, 299). — Krystalle (aus Petroläther). F: 76—77°.

8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_7O_2N$.

1. ***2.3-Dioxo-5.6-benzo-indolin*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-5.6-benzo-indolenin*** $C_{12}H_7O_2N$, Formel I bezw. II, ***5.6-Benzo-isatin.***

7-Chlor-5.6-benzo-isatin $C_{12}H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Chlor-5.6-benzo-isatin-[1-chlor-naphthyl-(2)-imid]-(2) (s. u.) beim Kochen mit Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 283). — Rote Nadeln (aus organischen Lösungsmitteln). F: 258—259°. — Liefert beim Behandeln mit Sulfurylchlorid 7.x-Dichlor-5.6-benzo-isatin, mit Brom in Nitrobenzol bei 160° 7-Chlor-x-brom-5.6-benzo-isatin.

7-Chlor-5.6-benzo-isatin-[1-chlor-naphthyl-(2)-imid]-(2), 7-Chlor-2-[1-chlor-naphthyl-(2)-imino]-5.6-benzo-indoxyl $C_{22}H_{12}ON_2Cl_2 = C_{10}H_5Cl<{CO \atop NH}>C:N\cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus Oxalsäure-nitril-{N.N'-bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-amidin} (Ergw. Bd. XI/XII, S. 542) beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 30—35° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 283). — Metallisch glänzende, dunkelbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 280° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit rotvioletter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure 7-Chlor-5.6-benzo-isatin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

7.x-Dichlor-5.6-benzo-isatin $C_{12}H_5O_2NCl_2 = C_{10}H_4Cl_2<{CO \atop NH}>CO$. *B.* Durch Chlorieren von 7-Chlor-5.6-benzo-isatin mit Sulfurylchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 283). — F: 258—259°. — Überführung in indigoide Küpenfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 273536, 273537; *C.* **1914** I, 1793; *Frdl.* **11**, 309, 310.

7-Brom-5.6-benzo-isatin $C_{12}H_6O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Brom-2-[1-brom-naphthyl-(2)-imino]-5.6-benzo-indoxyl (s. u.) beim Kochen mit Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 283). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 266°. — Gibt bei der Einw. von Brom in Nitrobenzol 7.x-Dibrom-5.6-benzo-isatin.

7-Brom-5.6-benzo-isatin-[1-brom-naphthyl-(2)-imid]-(2), 7-Brom-2-[1-brom-naphthyl-(2)-imino]-5.6-benzo-indoxyl $C_{22}H_{12}ON_2Br_2 = C_{10}H_5Br<{CO \atop NH}>C:N\cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Aus Oxalsäure-nitril-{N.N'-bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-amidin} (Ergw. Bd. XI/XII, S. 544) beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 283). — Dunkelviolette Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 254°. — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure 7-Brom-5.6-benzo-isatin.

7-Chlor-x-brom-5.6-benzo-isatin $C_{12}H_5O_2NClBr = C_{10}H_4ClBr<{CO \atop NH}>CO$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 7-Chlor-5.6-benzo-isatin in Nitrobenzol bei 160° (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 283). — F: 313°. — Überführung in indigoide Küpenfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 273536; *C.* **1914** I, 1793; *Frdl.* **11**, 309.

7.x-Dibrom-5.6-benzo-isatin $C_{12}H_5O_2NBr_2 = C_{10}H_4Br_2<{CO \atop NH}>CO$. *B.* Aus 7-Brom-5.6-benzo-isatin beim Behandeln mit Brom in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 284). — F: 295°.

2. ***2.3-Dioxo-6.7-benzo-indolin*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-6.7-benzo-indolenin*** $C_{12}H_7O_2N$, Formel I bezw. II, ***6.7-Benzo-isatin*** („α-Naphthisatin") *(S. 524)*. *B.* Durch Kochen der Disulfitverbindung des [1-Nitro-naphthyl-(2)]-acetaldehyds mit verd. Schwefelsäure (Mayer, Oppenheimer, *B.* **51**, 1245). Aus 6.7-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Behandeln mit sehr verd. Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgendes Ansäuern (Martinet, *C. r.* **166**, 852; *A. ch.* [9] **11**, 95). — Siedender Alkohol löst ca. 1% (Mar.). Sehr schwer löslich in Wasser (Mar.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure in Gegenwart und in Abwesenheit von Thiophen: Mar. — Gibt bei der Einw. von verd. Kalilauge [1-Amino-naphthyl-(2)]-glyoxylsäure (Mar., *C. r.* **166**, 953; *A. ch.* [9] **11**, 118).

I. (NH, CO, CO) II. (N, CO, C·OH)

6.7-Benzo-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{18}H_{13}ON_3 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}C{=}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen *(S. 525)*. *B.* Bei Einw. von Phenylhydrazin auf 6.7-Benzo-isatin (Martinet, *C. r.* **166**, 852; *A. ch.* [9] **11**, 96) oder auf 6.7-Benzo-dioxindol (M., *C. r.* **168**, 690). — Schwer löslich in Eisessig und siedendem Alkohol, löslich in konz. Schwefelsäure mit braunschwarzer Farbe, die in Bronzegrün übergeht.

3. ***2.3-Dioxo-4.5-benzo-indolin*** bezw. ***2-Oxy-3-oxo-4.5-benzo-indolenin*** $C_{12}H_7O_2N$, Formel III bezw. IV, ***4.5-Benzo-isatin*** („β-Naphthisatin") *(S. 525)*. *B.* Aus 4.5-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern (Guyot, Martinet, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 97). — F: 253° (M.). Unlöslich in Wasser (M.). — Liefert bei der Einw. von überschüssiger Kalilauge das Kaliumsalz der [2-Amino-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 693) (M., *A. ch.* [9] **11**, 122). Liefert beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge und Behandeln des erhaltenen Krystallbreis mit Bleidioxyd auf dem Wasserbad 2-Amino-naphthoesäure-(1) (Friedlaender, Littner, *B.* **48**, 332). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht x-Brom-4.5-benzo-isatin (Bayer & Co., D. R. P. 241826; *C.* **1912** I, 181; *Frdl.* **10**, 526). — Überführung in Küpenfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 241827; *C.* **1912** I, 181; *Frdl.* **10**, 527.

III. (NH, CO, CO) IV. (N, CO, C·OH)

4.5-Benzo-isatin-[β-naphthylimid]-(2) $C_{22}H_{14}ON_2 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CO\\NH\end{smallmatrix}>C{:}N\cdot C_{10}H_7$ bezw. desmotrope Formen *(S. 526)*. *B.* Aus Oxalsäure-nitril-[N.N'-di-β-naphthyl-amidin] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 539) beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (Bayer & Co., D. R. P. 269750; *C.* **1914** I, 591; *Frdl.* **11**, 234). — Grünschwarze Nadeln (aus Benzol). F: ca. 230°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

1-Äthyl-4.5-benzo-isatin $C_{14}H_{11}O_2N = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CO\\N(C_2H_5)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus 1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern (Guyot, Martinet, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 104). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. — Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (M.). — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol (M., *A. ch.* [9] **11**, 81). Beim Behandeln mit verd. Kalilauge erhält man das Kaliumsalz der [2-Äthylamino-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 693) (M., *A. ch.* [9] **11**, 126). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die auf Zusatz von Thiophen in Grün übergeht (M., *A. ch.* [9] **11**, 105).

1-Äthyl-4.5-benzo-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{20}H_{17}ON_3 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\\N(C_2H_5)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus 1-Äthyl-4.5-benzo-isatin und Phenylhydrazin in siedender essigsaurer Lösung (Martinet, *A. ch.* [9] **11**, 105). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe, die auf Zusatz von Thiophen in Olivgrün übergeht.

1-[Anthrachinonyl-(1)]-4.5-benzo-isatin $C_{26}H_{13}O_4N = \begin{smallmatrix}C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CO\\N\end{smallmatrix}>CO\\C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_4\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 4.5-Benzo-isatin durch Erhitzen mit 1-Chlor-anthrachinon, Natriumacetat, Kupferacetat und Naphthalin auf 200° (Bayer & Co., D. R. P. 285771; *C.* **1915** II, 510; *Frdl.* **12**, 257). — Braune Blättchen (aus Nitrobenzol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

1.1'-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4.5-benzo-isatin] $C_{38}H_{18}O_6N_2$, Formel I. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 1.5-Bis-β-naphthylamino-anthrachinon durch Erhitzen mit Oxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 140—150° (BAYER & Co., D. R. P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner, in Alkalien mit roter Farbe. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 220° Anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N): 6.5(N); 1''.2''(N)-dinaphthalin-diacridon (Formel II; Syst. No. 3632) (B. & Co., D. R. P. 286095; *C.* **1915** II, 568; *Frdl.* **12**, 471).

I. $C_{10}H_6{<}^{CO}_{N}{>}CO$ … $OC{<}^{N}_{CO}{>}C_{10}H_6$ II.

x-Brom-4.5-benzo-isatin $C_{12}H_6O_2NBr = C_{10}H_5Br{<}^{CO}_{NH}{>}CO$. *B.* Aus 4.5-Benzo-isatin und Brom in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 241826; *C.* **1912** I, 181; *Frdl.* **10**, 526). — Überführung in Küpenfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 241826; D. R. P. 237266; *C.* **1911** II, 499; *Frdl.* **10**, 544.

4. ***1.3-Dioxo-5.6-benzo-isoindolin, [Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid*** $C_{12}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) beim Erhitzen auf 270° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 69). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Erweicht bei 250°, F: 275°.

[Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anil $C_{18}H_{11}O_2N = C_{10}H_6{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) beim Kochen mit Anilin (FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 69). — Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 277—278°.

5. ***[Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)]-imid, Naphthalsäureimid, Naphthalimid*** $C_{12}H_7O_2N$, Formel III (*S. 527*). *B.* Beim Erwärmen von Acenaphthenchinon-monoxim vom Zersetzungspunkt 207° mit starken Säuren, z. B. 70%iger Schwefelsäure (REISSERT, *B.* **44**, 1750; KALLE & Co., D. R. P. 232714; *C.* **1911** I, 1094; *Frdl.* **10**, 538). Aus N-Amino-naphthalimid beim Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure oder mit Natriumhypobromit in alkal. Lösung (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 773). — Beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat, Natriumacetat und wenig Essigsäure im Rohr auf 200—220° entsteht N-Amino-naphthalimid (O., M., *G.* **41** II, 769). Liefert bei der Alkalischmelze und Luftoxydation [Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)]-diimid (Formel IV) (KARDOS, D. R. P. 276357; *C.* **1914** II, 447; *Frdl.* **12**, 492; KALLE & Co., D. R. P. 394794, 406041; *C.* **1924** II, 1276; **1925** I, 1019; *Frdl.* **14**, 482, 485).

III. IV.

N-Methyl-naphthalimid $C_{13}H_9O_2N = C_{12}H_6O_2N\cdot CH_3$ (*S. 527*). Verhalten bei der Alkalischmelze: KARDOS, D. R. P. 276956; *C.* **1914** II, 553; *Frdl.* **12**, 493.

N-Amino-naphthalimid, N.N-Naphthalyl-hydrazin $C_{12}H_8O_2N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NH_2$. *B.* Aus Naphthalsäure beim Kochen mit Hydrazin in Kalilauge (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 769). Aus Naphthalsäureanhydrid beim Kochen mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in Essigsäure (O., M., *G.* **41** II, 768). Aus Naphthalimid beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in Essigsäure im Rohr auf 200—220° (O., M., *G.* **41** II, 769). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 262°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Essigester, fast unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure oder von Natriumhypobromit in alkal. Lösung Naphthalimid. — $2C_{12}H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Unbeständige, orangegelbe Krystalle. — Pikrat $C_{12}H_8O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 192°.

N-Äthylidenamino-naphthalimid $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetaldehyd auf N-Amino-naphthalimid (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 793). — Nadeln (aus Acetaldehyd + Äther). F: 172°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther und Wasser. Wird sehr leicht hydrolysiert.

N-Benzalamino-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_2N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Benzaldehyd mit N-Amino-naphthalimid in Gegenwart von Eisessig, verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 794). — Nadeln (aus Eisessig + Äther). F: 206—207°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Cinnamalamino-naphthalimid $C_{21}H_{14}O_2N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Zimtaldehyd mit N-Amino-naphthalimid in Gegenwart von Eisessig, verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 795). — Nadeln. F: 195—196°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

p-Chinon-mono-naphthalylhydrazon $C_{18}H_{10}O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Durch Kochen von N-Amino-naphthalimid mit überschüssigem p-Chinon in Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 807). — Gelbbraunes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkalilauge mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

N-Salicylalamino-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Kondensation von Salicylaldehyd mit N-Amino-naphthalimid in Gegenwart von wenig Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 796). — Nadeln. F: 230—231°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Eisessig.

N-[4.α-Dioxy-benzylamino]-naphthalimid $C_{19}H_{14}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Aufbewahren von N-Amino-naphthalimid mit 4-Oxy-benzaldehyd in Eisessig in der Kälte (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 796). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen auf 120° bis 130° in N-[4-Oxy-benzalamino]-naphthalimid über.

N-[4-Oxy-benzalamino]-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N-[4.α-Dioxy-benzylamino]-naphthalimid beim Erhitzen auf 120—130° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 797). — Gelbliche Prismen. Sintert bei 270°, F: 283—284° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Anisalamino-naphthalimid $C_{20}H_{14}O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Anisaldehyd auf N-Amino-naphthalimid in Gegenwart von Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 797). — F: 216—217°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Eisessig.

N-[2.4-Dioxy-benzalamino]-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Kondensation von Resorcylaldehyd mit N-Amino-naphthalimid in siedendem Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 799). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Wird bei ca. 180° rot. F: 288—289° (Zers.).

N-[3.4.α-Trioxy-benzylamino]-naphthalimid $C_{19}H_{14}O_5N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus N-Amino-naphthalimid und Protocatechualdehyd in kaltem Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 800). — Gelbliches Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester, ziemlich schwer löslich in Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Eisessig N-[3.4-Dioxy-benzalamino]-naphthalimid.

N-[4.α-Dioxy-3-methoxy-benzylamino]-naphthalimid $C_{20}H_{16}O_5N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Amino-naphthalimid und Vanillin in kaltem Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 802). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 220°, F: 226—227°. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 160° N-Vanillalamino-naphthalimid.

N-[3.4-Dioxy-benzalamino]-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus N-[3.4.α-Trioxy-benzylamino]-naphthalimid durch Kochen mit Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 801). — Gelbe Prismen. Löslich in Eisessig.

N-Vanillalamino-naphthalimid $C_{20}H_{14}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-[4.α-Dioxy-3-methoxy-benzylamino]-naphthalimid auf 160° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 803). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

N-[3.4-Dimethoxy-benzalamino]-naphthalimid $C_{21}H_{16}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von N-Amino-naphthalimid mit Veratrumaldehyd in alkoh. Lösung (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* **41** II, 804). — Nadeln (aus Benzol). F: 229° bis 230°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, leicht löslich in heißem Benzol und heißem Eisessig.

N-Formamino-naphthalimid $C_{13}H_8O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von N-Amino-naphthalimid mit Formamid auf 140° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 777). — Prismen (aus Essigsäure). F: 245—246°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Fluorescenz. Löslich in Alkalien.

N-Acetamino-naphthalimid $C_{14}H_{10}O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-Amino-naphthalimid mit Essigsäureanhydrid (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 778). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 260—261°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien.

N-Benzamino-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von N-Amino-naphthalimid mit Benzoesäureanhydrid in Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 778). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 290—291°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig. Schwer löslich in Alkalien.

N-[β-Carboxy-propionylamino]-naphthalimid, Bernsteinsäure-mono-naphthalylhydrazid $C_{16}H_{12}O_5N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von N-Amino-naphthalimid mit Bernsteinsäureanhydrid in Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 782). — Nadeln. F: 213° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig. — Geht beim Erhitzen auf 180° in N.N-Succinyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin (s. u.) über.

N.N-Succinyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin $C_{16}H_{10}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N\left<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus N-[β-Carboxy-propionylamino]-naphthalimid beim Erhitzen auf 180° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 783). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 272—273°. Löslich in heißem Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Maleinsäure-mono-naphthalylhydrazid $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Amino-naphthalimid und Maleinsäureanhydrid in Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 784). — Krystalle. F: 205° (Zers.). Fast unlöslich in Eisessig, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. Löslich in konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid je nach den Reaktionsbedingungen das Mono-naphthalylhydrazon des Maleinsäureanhydrids (s. u.) oder N.N-Maleinyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin(?) (s. u.). — $AgC_{16}H_9O_5N_2$. Krystallpulver.

N.N-Maleinyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin(?) $C_{16}H_8O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N\left<\begin{matrix}CO\cdot CH\\ CO\cdot CH\end{matrix}\right.$. *B.* Entstand in einem Fall bei kurzem Erhitzen von Maleinsäure-mono-naphthalylhydrazid (s. o.) mit wenig Acetylchlorid (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 786). Bildet sich anscheinend auch aus dem Mono-naphthalylhydrazon des Maleinsäureanhydrids (s. u.) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (O., M.). — Nadeln. F: 240°.

Citraconsäure-mono-naphthalylhydrazid $C_{17}H_{12}O_5N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_{12}H_6O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit N-Amino-naphthalimid in Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 788). — Prismen. Schwer löslich in Essigsäure. — Liefert beim Erhitzen auf 140° N.N-Citraconyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin.

N.N-Citraconyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin $C_{17}H_{10}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N\left<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CH_3\\ CO-CH\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Erhitzen von Citraconsäure-mono-naphthalylhydrazid auf 140° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 789). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 254—255°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

N.N-Phthalyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin $C_{20}H_{10}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N\left<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right>C_6H_4$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und N-Amino-naphthalimid in Eisessig oder Chloroform (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 790). — Blättchen (aus Eisessig). F: ca. 320°. Leicht löslich in Alkalien und konz. Schwefelsäure.

N.N; N'.N'-Di-naphthalyl-hydrazin $C_{24}H_{12}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot NC_{12}H_6O_2$. *B.* Durch Erhitzen von N-Amino-naphthalimid mit Naphthalsäureanhydrid auf 240—260° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 792). — Krystallpulver. F: ca. 330°. Löslich in Alkalien.

Mono-naphthalylhydrazon des Maleinsäureanhydrids $C_{16}H_8O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N\cdot N:C\left<\begin{matrix}CH:CH\\ O-CO\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Maleinsäure-mono-naphthalylhydrazid beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 786). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118—120°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in N.N-Maleinyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin(?) (s. o.) über.

N-Piperonylidenamino-naphthalimid $C_{20}H_{12}O_4N_2$ = $C_{12}H_6O_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_3<{O \atop O}>CH_2$. *B.* Durch Kondensation von Piperonal mit N-Amino-naphthalimid in Gegenwart von Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 805). — Nadeln (aus Eisessig + Äther). F: 256—257°. Leicht löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

[4-Brom-naphthalsäure]-imid $C_{12}H_6O_2NBr$, s. nebenstehende Formel (*S. 529*). Hellgelbe Nadeln. F: 294° (DZIEWOŃSKI, PASCHALSKI, *B.* 47, 2684).

9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.

1. Verbindung $C_{13}H_7O_2N$, Formel I.

„**Dehydro-2-phenylamino-acridon**" $C_{19}H_{12}ON_2$, Formel II. *B.* Durch Oxydation von 2-Anilino-acridon mit Bleidioxyd in Gegenwart von Calciumchlorid in warmem Äther (KALB, *B.* 43, 2214). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt teilweise bei 145°, zersetzt sich bei 280°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton. — Wird durch Alkohol und Eisessig zersetzt. Liefert bei der Reduktion 2-Anilino-acridon.

2. Lactam der 2-[2-Amino-benzoyl]-benzoesäure $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2-[2-Amino-benzoyl]-benzoesäure mit Nitrobenzol auf ca. 200° (AGFA, D. R. P. 258343; *C.* **1913** I, 1481; *Frdl.* **11**, 565). — Krystalle. F: 245°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_2N$.

1. ***Diphenylmalonsäureimid*** $C_{15}H_{11}O_2N = (C_6H_5)_2C<{CO \atop CO}>NH$.

Diphenylmalonsäureanil $C_{21}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2C<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylketen mit Phenylisocyanat im Rohr auf 220° (STAUDINGER, GÖRING, SCHÖLLER, *B.* 47, 46). — Krystalle (aus Methanol). F: 125—126°. In kleinen Mengen unverändert destillierbar. — Wird bei längerem Erhitzen auf 300—330° unter Bildung von Phenylisocyanat zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 200° Diphenylmalonsäure-dianilid.

2. ***2-Methyl-3-chinonyl-indol, [2-Methyl-indolyl-(3)]-chinon*** $C_{15}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Benzochinon mit 2-Methyl-indol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3610). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Essigester). F: ca. 185°. Löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Wird beim Kochen mit Kalilauge gespalten. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid 2-Methyl-3-[2.5-diacetoxy-phenyl]-indol. Gibt mit Anilin in siedendem Alkohol 5-Anilino-2-[2-methyl-indolyl-(3)]-chinon.

1.2-Dimethyl-3-chinonyl-indol $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4<{C(C_6H_3O_2) \atop N(CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Benzochinon mit 1.2-Dimethyl-indol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3612). — Violettschwarze Nadeln (aus Essigester). F: ca. 160°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_2N$.

1. ***4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin*** $C_{16}H_{13}O_2N = \begin{matrix} OC & — & CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

5-Oxo-4-imino-1.2.3-triphenyl-pyrrolidin $C_{22}H_{18}ON_2$ = HN:C——CH·C_6H_5 / OC·N(C_6H_5)·CH·C_6H_5.
B. Aus 4.5-Dioxo-1.2.3-triphenyl-pyrrolidin *(Hptw. Bd. XXI, S. 534)* durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 170—180° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290531; *C.* **1916** I, 535; *Frdl.* **12**, 796). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169—171°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Äther, Benzol und Alkohol.

2. ***2.5-Dioxo-3.4-diphenyl-pyrrolidin, α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-imid*** $C_{16}H_{13}O_2N$ = C_6H_5·HC——CH·C_6H_5 / OC·NH·CO.

α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-anil $C_{22}H_{17}O_2N$ = C_6H_5·HC——CH·C_6H_5 / OC·N(C_6H_5)·CO *(S. 535). B.* Aus dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-monoanilid beim Erhitzen auf 230° oder beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (WREN, WILLIAMS, *Soc.* **113**, 837). — Nadeln (aus Benzol). F: 229—230°.

α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-p-tolylimid $C_{23}H_{19}O_2N$ = C_6H_5·HC——CH C_6H_5 / OC·N(C_6H_4·CH_3)·CO. *B.* Aus dem Mono-p-toluidid der dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (WREN, WILLIAMS, *Soc.* **113**, 839). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Äther. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge ein Gemisch von dl- und meso-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 424).

3. ***2-Methyl-3-[5-methyl-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-indol, 5-[2-Methyl-indolyl-(3)]-toluchinon*** $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Toluchinon mit 2-Methyl-indol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3612). — Rotviolette Nadeln (aus Essigester). F: ca. 195° (Zers.). Leicht löslich in der Hitze in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in heißem Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

4. ***2.5-Dimethyl-3-chinonyl-indol, [2.5-Dimethyl-indolyl-(3)]-chinon*** $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Chinon mit 2.5-Dimethyl-indol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3614). — Violettschwarze, bronzeglänzende Nadeln (aus Essigester). F: ca. 201° (Zers.). Sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther, löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

5. **2.5-Dimethyl-3-[5-methyl-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-indol, 5-[2.5-Dimethyl-indolyl-(3)]-toluchinon** $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Toluchinon mit 2.5-Dimethyl-indol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3614). — Rotviolette Nadeln (aus Essigester). Zersetzt sich beim Erhitzen.

6. **[p-Cymol-(2)]-[indol-(2)]-indolignon** $C_{18}H_{17}O_2N$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{NH}{>}C:C{<}^{C(CH_3)=CH}_{CH:C[CH(CH_3)_2]}{>}CO$. *B.* Aus Indoxyl beim Behandeln mit Thymol, Eisenchlorid und Salzsäure in Eisessig (JOLLES, *M.* **36**, 461; *J. pr.* [2] **92**, 203; vgl. J., *H.* **87**, 310; **95**, 31). — Rote Prismen (aus Nitrobenzol). Krystallographische Beschreibung: v. LANG, *M.* **36**, 462. F: 218—220° (Zers.). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit brauner bis roter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in Violett übergeht. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — $C_{18}H_{17}O_2N$ + HCl. Braunschwarze Nadeln. Gibt beim Befeuchten mit Wasser die Salzsäure ab. Löslich in Alkohol und Chloroform mit tiefvioletter Farbe.

10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_2N$.

1. ***4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin*** $C_{16}H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} OC & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 536).* Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **97**, 2536, 2539. — Liefert beim Behandeln mit Phenol in Gegenwart von Schwefelsäure 5-Oxo-2.3-diphenyl-4.4-bis-[4-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrrolin (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 465). Bei Einw. von Phenylmercaptan in Alkohol entsteht 4-Oxy-4-phenylmercapto-5-oxo-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin(?) (s. u.) (R., *Soc.* **97**, 464). Bei der Kondensation mit o-Phenylendiamin in Essigsäure auf dem Wasserbad erhält man die Verbindung $C_6H_4\langle\begin{matrix} N:C & — & C\cdot C_6H_5 \\ N:C\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3819) (R., *Soc.* **97**, 1443). Mit Piperidin in Äther bildet sich 4-Oxy-5-oxo-4-piperidino-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin(?) (s. u.) (R., *Soc.* **97**, 465).

4-Oxy-5-oxo-4-piperidino-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin(?) $C_{21}H_{22}O_2N_2$ = $\begin{matrix} (C_5H_{10}N)(HO)C & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin und Piperidin in Äther (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 465). — Bräunliche Prismen. F: 180—181° (Zers.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Bildung von 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin.

4-Oxy-5-oxo-4-benzamino-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin $C_{23}H_{18}O_3N_2$ = $\begin{matrix} (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)(HO)C & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 536).* Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin und Benzamid (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 464). Beim Kochen mit überschüssiger konz. Kalilauge erhält man Desoxybenzoin, Oxalsäure und Benzoesäure.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin $C_{22}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 536).* Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **97**, 2539.

4-Oxy-4-phenylmercapto-5-oxo-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin(?) $C_{22}H_{17}O_2NS$ = $\begin{matrix} (C_6H_5\cdot S)(HO)C & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin und Phenylmercaptan in Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 463). — Rötliche Tafeln. F: 174—175° — Zersetzt sich beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-Δ^2-pyrrolin.

2. ***2.5-Dioxo-3.4-diphenyl-Δ^3-pyrrolin, Stilben-α.α'-dicarbonsäure-imid, Diphenylmaleinsäure-imid*** $C_{16}H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 536). B.* Zur Bildung aus α.α'-Dicyan-stilben durch Behandlung mit alkoh. Kalilauge vgl. LEY, W. FISCHER, *B.* **46**, 332. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: L., F., *B.* **46**, 330. Fluoresciert in Alkohol grün, in Äther blau, in Benzol blauviolett. — $Cu(C_{16}H_{10}O_2N)_2$. Olivgrüne Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in heißem Alkohol. Geht bei Einw. von Ammoniak in ein blaues Salz über, das an der Luft wieder grün wird.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{13}O_2N$.

1. ***4.5-Dioxo-3-phenyl-2-o-tolyl-Δ^2-pyrrolin*** $C_{17}H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} OC & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 538).* Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **97**, 2536.

2. ***4.5-Dioxo-3-phenyl-2-m-tolyl-Δ^2-pyrrolin*** $C_{17}H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} OC & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 538).* Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **97**, 2536.

3. ***4.5-Dioxo-3-phenyl-2-p-tolyl-Δ^2-pyrrolin*** $C_{17}H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} OC & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 538).* Absorptionsspektrum in Alkohol: Purvis, *Soc.* **97**, 2536, 2539.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-p-tolyl-Δ^2-pyrrolin $C_{23}H_{19}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C$——$C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 538)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: P., *Soc.* **97**, 2539.

4. ***3-Phenyl-4-benzoyl-Δ^3-pyrrolon-(5)*** $C_{17}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC$——$C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot NH \cdot CH$.

1.3-Diphenyl-4-benzoyl-Δ^3-pyrrolon-(5) bezw. **5-Oxy-1.3-diphenyl-4-benzoyl-pyrrol** $C_{23}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC$——$C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C$——$C \cdot C_6H_5$ / $HO \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot CH$. *B.* Beim Kochen von Phenacylanilin mit Benzoylessigsäure-methylester oder -äthylester (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 363). — Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 167—168°. Leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° 1.3-Diphenyl-Δ^3-pyrrolon-(5). — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine dunkelgrüne Färbung.

Monoxim $C_{23}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot HC$——$C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH$. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-4-benzoyl-Δ^3-pyrrolon-(5) beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (A., *A.* **411**, 364). — Gelbliche Tafeln (aus Eisessig). F: 215° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Eisessig.

5. ***[Hydrindon-(1)]-[3'.4'-dihydro-carbostyril]-spiran-(2.3')*** $C_{17}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. X, S. 374.

6. ***[Hydrindon-(1)]-[3'.4'-dihydro-isocarbostyril]-spiran-(2.3')*** $C_{17}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 435.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{15}O_2N$.

1. ***4-p-Tolyl-3-benzoyl-Δ^4-pyrrolon-(2)*** $C_{18}H_{15}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C$——$CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ / $HC \cdot NH \cdot CO$.

1-Phenyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-Δ^4-pyrrolon-(2) bezw. **2-Oxy-1-phenyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-pyrrol** $C_{24}H_{19}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C$——$CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ / $HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C$——$C \cdot CO \cdot C_6H_5$ / $HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot OH$. *B.* Aus ω-Anilino-4-methyl-acetophenon beim Kochen mit Benzoylessigsäure-äthylester (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 365). — Grünlichgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 187—188,5°. Leicht löslich in heißem Eisessig und in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-3-p-tolyl-Δ^3-pyrrolon-(5). — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine dunkelgrüne Färbung.

Monoxim $C_{24}H_{20}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C$——$CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ / $HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-Δ^4-pyrrolon-(2) beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (A., *A.* **411**, 366). — Gelbliche Schuppen (aus Eisessig). F: 224° (Zers.).

2. ***7-Phenyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin, 7-Phenyl-1.3-diacetyl-indolizin*** („Phenylpicolid") $C_{18}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1070. — *B.* Aus 2-Methyl-6-phenyl-pyridin beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 679). — Graugelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233° (SCH.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Pyridin und Eisessig (SCH.). — Liefert beim Kochen mit 25%iger Salzsäure 7-Phenyl-pyrrocolin (SCH.).

Monophenylhydrazon $C_{24}H_{21}ON_3 = NC_8H_4(C_6H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7-Phenyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 679). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 182°.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{17}O_2N$.

1. ***4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-Δ^2-pyrrolin*** $C_{19}H_{17}O_2N$ = OC——C·C_6H_5 / OC·NH·C·C_6H_4·CH$(CH_3)_2$ *(S. 539)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **97**, 2536.

2. ***1 (oder 3) - Acetyl - 3 (oder 1) - [β - phenyl - propionyl] - pyrrocolin, 1 (oder 3) - Acetyl - 3 (oder 1) - [β - phenyl - propionyl] - indolizin*** $C_{19}H_{17}O_2N$, Formel I oder II (X = H).

1 (oder 3)-Acetyl-3 (oder 1)-[β-chlor-β-phenyl-propionyl]-pyrrocolin, 1 (oder 3)-Acetyl-3 (oder 1)-[β-chlor-β-phenyl-propionyl]-indolizin („Benzalpicolid-hydrochlorid") $C_{19}H_{16}O_2NCl$, Formel I oder II (X = Cl). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff

I. [Pyrrocolin-Ring mit C·CO·CH₂·CHX·C₆H₅ und CO·CH₃] II. [Pyrrocolin-Ring mit C·CO·CH₃ und CO·CH₂·CHX·C₆H₅]

in eine Lösung von Picolid (S. 409) und Benzaldehyd in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **45**, 1721). — Rote Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 125°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-cinnamoyl-pyrrocolin (S. 425).

5. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{21}O_2N$.

1. ***2.4 - Dioxo - 1.1.3.3 - tetramethyl - 1.2.3.4.11.12-hexahydro - 12 - aza - 7.8 - benzo - phenanthren, „Dimethylketen-5.6-Benzo-chinolin"*** („Dimethylketen-β-Naphthochinolin") $C_{21}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dimethylketen und 5.6-Benzo-chinolin (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 22). — Krystalle (aus Methanol). F: 163°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad α-[1-Isobutyryl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolyl-(2)]-isobuttersäure.

2. ***„Dimethylketen - Acridin"*** $C_{21}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 539)*. Sehr schwer löslich in Wasser, Petroläther und Ligroin, schwer in Äther, leicht in heißem Alkohol und den meisten anderen Lösungsmitteln (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 24).

11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_9O_2N$.

1. ***1.4 - Dioxo - 1.4 - dihydro-2.3 - benzo-carbazol, 2.3 - Benzo-carbazol-chinon - (1.4), 2.3 - Phthalyl - indol*** $C_{16}H_9O_2N$, Formel III *(S. 540)*. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Acetanhydrid in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 1.4-Diacetoxy-2.3-benzo-carbazol (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3721).

III. [Formel] IV. [Formel]

2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4)-imid-(1) $C_{16}H_{10}ON_2$, Formel IV. *B.* Eine additionelle Verbindung mit 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4) (s. u.) erhält man bei der Einw. von Luft auf das in Alkohol gelöste Zinnchlorid-Doppelsalz des 1-Amino-4-oxy-2.3-benzo-carbazols (K., OU., R., *B.* **46**, 3720). — Verbindung mit 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4) $C_{16}H_{10}ON_2 + C_{16}H_9O_2N$. Braune Nadeln. Schmilzt unscharf gegen 290°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und schwer löslich in Benzol mit gelber Farbe. Die alkoh. Lösung wird bei Einw. von Salzsäure rot; die Farbe verschwindet beim Aufbewahren oder Erwärmen unter Bildung von 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4).

2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4)-oxim-(1) $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4) beim Erwärmen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natronlauge auf dem Wasserbad (K., Ou., R., *B.* **46**, 3719). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 260°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure bildet sich 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln.

2. ***4.5(CO)-Benzoylen-chinolon-(2), Lactam der [4-Amino-anthron-(9)-yliden-(10)]-essigsäure, „Anthrapyridon"*** $C_{16}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-4.5(CO)-benzoylen-chinolin (S. 467).

N-Methyl-anthrapyridon $C_{17}H_{11}O_2N = C_{16}H_8O_2N\cdot CH_3$ *(S. 540)*. Liefert beim Behandeln mit Chlor in Eisessig bei 80—100° 1'-Methyl-3'-chlor-anthrapyridon (s. u.) (BAYER & Co., D.R.P. 264010; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 580). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf 80—100° entsteht die Verbindung obenstehender Formel (S. 429) (B. & Co., D.R.P. 269894; *C.* **1914** I, 721; *Frdl.* **11**, 269).

1'-Methyl-3'-chlor-anthrapyridon $C_{17}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Methyl-anthrapyridon in Eisessig bei 80—100° (B. & Co., D.R.P. 264010; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 580). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 256° bis 257°; löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B. & Co., D.R.P. 264010). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1'-Methyl-3'-oxy-anthrapyridon (S. 439) (B. & Co., D.R.P. 268793; *C.* **1914** I, 317; *Frdl.* **11**, 581). Beim Erhitzen mit alkoh. Alkalisulfid-Lösung entsteht ein blaurotes Produkt (B. & Co., D.R.P. 264010). Mit siedendem Pyridin entsteht eine additionelle Verbindung (s. u.) (B. & Co., D.R.P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 505). — Verbindung mit Pyridin $C_{17}H_{10}O_2NCl + C_5H_5N$. Gelbe Krystalle. Löst sich in Wasser mit grünlichgelber Farbe (B. & Co., D.R.P. 290984). Wird durch konz. Schwefelsäure zersetzt. Färbt tannierte Baumwolle gelb.

1'-p-Tolyl-3'-chlor-anthrapyridon $C_{23}H_{14}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-p-Tolyl-anthrapyridon beim Behandeln mit Chlor in Eisessig bei 100° (B. & Co., D.R.P. 264010; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 580). — Krystalle (aus Nitrobenzol). — Löst sich in Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

1'-Methyl-3'-chlor-4-brom-anthrapyridon $C_{17}H_9O_2NClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Chlor auf 1'-Methyl-4-brom-anthrapyridon in Eisessig bei 80—100° (B. & Co., D.R.P. 264010; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 580). — Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 287—288°.

3. ***Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imid*** $C_{16}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-anhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 274) beim Kochen mit Ammoniak (KARDOS, *B.* **46**, 2088; LIEBERMANN, K., *B.* **47**, 1210; K., D.R.P. 282711; *C.* **1915** I, 719; *Frdl.* **12**, 487). Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-monoamid (Ergw. Bd. IX, S. 417) beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit starken Mineralsäuren (K., *B.* **46**, 2088; D.R.P. 282711). Aus Aceanthrenchinon-monoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 437) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder, neben anderen Produkten, beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf 100° (K., *B.* **46**, 2087, 2089; D.R.P. 282711). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 293—294° (K., *B.* **46**, 2087; D.R.P. 282711). Sehr schwer löslich in Wasser (K., D.R.P. 282711). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe und schwacher Fluorescenz (K., *B.* **46**, 2087; D.R.P. 282711). Mit alkalischen Reduktionsmitteln entstehen gelbe Lösungen, aus denen Baumwolle gelb angefärbt wird (K., *B.* **46**, 2087; D.R.P. 282711). Beim Erhitzen mit Alkalihydroxyd und etwas Wasser auf 200—230° und Einleiten von Luft in die teilweise neutralisierte wäßr. Lösung der Schmelze erhält man Aceanthrengrün (S. 425) (K., *B.* **46**, 2089; D.R.P. 275220; *C.* **1914** II, 99; *Frdl.* **12**, 489).

Aceanthrengrün $C_{32}H_{12}O_4N_2$. *B.* Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imid beim Erhitzen mit Alkalihydroxyd und etwas Wasser auf 200—230° und Einleiten von Luft in die teilweise neutralisierte wäßr. Lösung der Schmelze (K., *B.* **46**, 2089; D.R.P. 275220; *C.* **1914** II, 99; *Frdl.* **12**, 489). — Grüne Flocken. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (K., *B.* **46**, 2089; D.R.P. 275220). — Gibt bei Behandlung mit $Na_2S_2O_4$ eine kirschrote Küpe, aus der Baumwolle rotviolett gefärbt wird; an der Luft geht die Farbe in Grün über (K., *B.* **46**, 2089; D.R.P. 275220). Methylierung: K., D.R.P. 286096; *C.* **1915** II, 568; *Frdl.* **12**, 491.

Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-methylimid $C_{17}H_{11}O_2N = C_{16}H_8O_2N\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-anhydrid beim Erhitzen mit wäßr. Methylamin-Lösung auf 150° (K., D.R.P. 278660; *C.* **1914** II, 1176; *Frdl.* **12**, 490). — Gelbe Nadeln. F: 230—231°; ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Wasser (K., D.R.P. 278660). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (K., D.R.P. 278660). Überführung in methyliertes Aceanthrengrün: K., D.R.P. 278660; vgl. K., D.R.P. 286096; *C.* **1915** II, 568; *Frdl.* **12**, 491.

Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-anil $C_{22}H_{13}O_2N = C_{16}H_8O_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-anhydrid beim Kochen mit Anilin (K., D.R.P. 278660; *C.* **1914** II, 1176; *Frdl.* **12**, 490). — Gelbe Nadeln. F: 267—268°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

N-Oxy-[anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imid] $C_{16}H_9O_3N = HO\cdot NC_{16}H_8O_2$. *B.* Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-anhydrid beim Kochen mit Hydroxylamin in Wasser (K., D. R. P. 278660; *C.* **1914** II, 1176; *Frdl.* **12**, 490). — Bräunlichgelbe Nadeln. F: 260—262°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

[2(oder 3 oder 6 oder 7)-Chlor-anthracen-dicarbonsäure-(1.9)]-imid $C_{16}H_8O_2NCl = HNC_{16}H_7O_2Cl$. *B.* Aus einem (nicht näher beschriebenen) Monoxim des 2(oder 3 oder 6 oder 7)-Chlor-1.9-oxalyl-anthracens beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° (K., D.R.P. 282711; *C.* **1915** I, 719; *Frdl.* **12**, 488). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 340°. — Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorerscenz, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

[4.5-Dichlor-anthracen-dicarbonsäure-(1.9)]-imid $C_{16}H_7O_2NCl_2 = HNC_{16}H_6O_2Cl_2$. *B.* Aus einem (nicht näher beschriebenen) Monoxim des 4.5-Dichlor-1.9-oxalyl-anthracens beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° (K., D. R. P. 282711; *C.* **1915** I, 719; *Frdl.* **12**, 488). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 310°. — Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelbgrüner Fluorescenz. Die Lösung in Schwefelsäure ist bordeauxrot.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{11}O_2N$.

1. ***Phenyl-[chinolyl-(4)]-diketon*** $C_{17}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Chinolin mit $CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ in Stellung 4]

Monoxim, [α-Oximino-benzyl]-[chinolyl-(4)]-keton $C_{17}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-[chinolyl-(4)]-keton beim Behandeln mit Äthylnitrit und Natriumäthylat in Alkohol bei 0° (Rabe, *B.* **45**, 2164). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 216° (Zers.).

2. ***[Inden-(2)]-[indol-(2)]-indigo*** $C_{17}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_4$. *B.* Aus Hydrindon-(1) beim Kochen mit Isatinchlorid in Benzol (Felix, Friedlaender, *M.* **31**, 60; Kalle & Co., D. R. P. 227862; *C.* **1910** II, 1641; *Frdl.* **10**, 547). — Rote Nadeln (aus Xylol). Zersetzt sich beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Xylol mit braunroter, in Chloroform und Eisessig mit blaustichig roter Farbe, sehr schwer löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther (F., F.). Absorptionsspektrum: F., F., *M.* **31**, 59. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe, die auf Wasserzusatz in Blau umschlägt; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt eine violette Färbung auf (F., F.). Mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht eine gelbe Küpe, aus der sich Baumwolle bläulichrot färben läßt (F., F.).

3. 1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-cinnamoyl-pyrrocolin, 1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-cinnamoyl-indolizin („Benzalpicolid") $C_{19}H_{15}O_2N$, Formel I oder II.

B. Aus 1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-[β-chlor-β-phenyl-propionyl]-pyrrocolin (S. 423) beim Kochen mit Alkohol (Scholtz, *B.* **45**, 1721).

I. [Pyrrocolin-Formel mit $C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ und $CO\cdot CH_3$] II. [Pyrrocolin-Formel mit $C\cdot CO\cdot CH_3$ und $CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$]

— Grünlichgelbe Krystalle. F: 157°. Leicht löslich in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

1 (oder 3) - Acetyl - 3 (oder 1) - [4 - nitro - cinnamoyl] - pyrrocolin, 1 (oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-[4 - nitro - cinnamoyl] - indolizin („p-Nitro-benzalpicolid") $C_{19}H_{14}O_4N_2 = NC_8H_5(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben 1.3-Bis-[4-nitro-cinnamoyl]-pyrrocolin beim Behandeln von Picolid (S. 409) mit 4-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Natronlauge (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1076). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 242°. Leicht löslich in kaltem Pyridin.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{17}O_2N$.

1. ***2 - Methyl - 4 - phenyl - 5 - acetyl - 3 - benzoyl - pyrrol*** $C_{20}H_{17}O_2N =$
$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{——} & C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}.$$

2 - Methyl - 1.4 - diphenyl - 5 - acetyl - 3 - benzoyl - pyrrol $C_{26}H_{21}O_2N =$
$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{——} & C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}.$$
B. Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-benzoyl-pyrrol beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 302). — Tafeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd bei Gegenwart von alkoh. Natronlauge 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-benzoyl-5-cinnamoyl-pyrrol.

2. ***1 (oder 3) - Acetyl - 3 (oder 1) - [4-methyl - cinnamoyl] - pyrrocolin, 1 (oder 3)-Acetyl-3(oder 1) - [4 - methyl - cinnamoyl] - indolizin*** („p-Methyl-benzalpicolid") $C_{20}H_{17}O_2N$, Formel I oder II. *B.* Neben 1.3-Bis-[4-methyl-cinnamoyl]-

I. [Pyrrocolin-Ring: $C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; CH; N; C; $CO\cdot CH_3$]   II. [Pyrrocolin-Ring: $C\cdot CO\cdot CH_3$; CH; N; C; $CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$]

pyrrocolin aus Picolid (S. 409) und p-Toluylaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, *B.* **45**, 741). — Gelber Niederschlag. F: 152°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

5. 2.4.6-Trimethyl-3.5-dibenzoyl-1.4-dihydro-pyridin, 3.5-Dibenzoyl-1.4-dihydro-kollidin $C_{22}H_{21}O_2N =$ $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{——}NH\text{——}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-3.5-dibenzoyl-1.4-dihydro-pyridin $C_{22}H_{20}O_2NCl =$
$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot CH(CH_2Cl)\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{——}NH\text{——}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}.$$
B. Aus Benzoylaceton-imid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 367) beim Behandeln mit α.β-Dichlor-diäthyläther (BENARY, *B.* **51**, 577). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol, Petroläther und Wasser.

2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-3-benzoyl-5-[4-nitro-benzoyl]-1.4-dihydro-pyridin $C_{22}H_{19}O_4N_2Cl =$ $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C\cdot CH(CH_2Cl)\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{——}NH\text{——}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-3.5-dibenzoyl-1.4-dihydro-pyridin beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (B., *B.* **51**, 577). — Blättchen (aus Alkohol). F: 168—169°. Löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Benzol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{11}O_2N$.

1. ***1.3-Dioxo-4-phenyl-5.6-benzo-isoindolin, [1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid*** $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 542*). *B.* Aus [1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid bei Einw. von Ammoniak bei 240—250° (SCHAARSCHMIDT,

[Formel: Naphthalin-Ring mit C_6H_5, CO, CO, NH]

KORTEN, *B.* **51,** 1081). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 249°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 75° Allochrysoketon-carbonsäure (Ergw. Bd. X, S. 381) und deren Amid; beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130° erhält man Allochrysoketon-carbonsäure und Benzanthron-carbonsäure-(Bz 2)-amid (Ergw. Bd. X, S. 382).

2. ***[Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon*** $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 544*). *B.* Neben [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo beim Behandeln von Indoxyl und α-Naphthol mit Ferrichlorid und Salzsäure in essigsaurer Lösung (JOLLES, *J. pr.* [2] **92,** 206; *H.* **95,** 29; D. R. P. 305558; *C.* **1919** IV, 619; *Frdl.* **13,** 454). — Rotbraune Krystalle (aus Eisessig).

3. ***[Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo*** $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 545*). *B.* Neben [Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon beim Behandeln von Indoxyl und α-Naphthol mit Ferrichlorid und Salzsäure in essigsaurer Lösung (JOLLES, *J. pr.* [2] **92,** 206; *H.* **95,** 29; D. R. P. 305558; *C.* **1919** IV, 619; *Frdl.* **13,** 454). — Absorptionsspektrum: FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31,** 59. — Liefert beim Kochen mit Phenylessigsäurechlorid und Xylol einen roten Küpenfarbstoff (ENGI, *Z. ang. Ch.* **27,** 147).

[4-Chlor-naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_{18}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo beim Behandeln mit Sulfurylchlorid in Eisessig anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 70° (BAYER & Co., D. R. P. 245794; *C.* **1912** I, 1647; *Frdl.* **10,** 528). Aus Isatin-α-anil und 4-Chlor-naphthol-(1) (B. & Co.). — Violette, kupferglänzende Nadeln. — Färbt aus gelber Küpe violett.

[Naphthalin-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo $C_{18}H_9O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatinchlorid und α-Naphthol in Benzol (B. & Co., D. R. P. 237199; *C.* **1911** II, 499; *Frdl.* **10,** 524). — Blaues krystallines Pulver. — Löst sich in Benzol mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe. Färbt Baumwolle aus hellgelber Küpe rotstichig blau.

[4-Chlor-naphthalin-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo $C_{18}H_8O_2NClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Naphthalin-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo beim Behandeln mit Sulfurylchlorid in Eisessig anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 70° (B. & Co., D.R.P. 245794; *C.* **1912** I, 1647; *Frdl.* **10,** 528). Aus 5.7-Dibrom-isatinchlorid und 4-Chlor-naphthol-(1) (B. & Co.). Kupferglänzendes krystallines Pulver. — Färbt aus gelber Küpe rotstichig blau.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{13}O_2N$.

1. ***2.5-Dibenzoyl-pyridin, α.β'-Dibenzoyl-pyridin*** $C_{19}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Benzol auf Pyridin-dicarbonsäure-(2.5)-dichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und etwas Thionylchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48,** 2049). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. — Chloroplatinat. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzlich.

Bis-phenylhydrazon $C_{31}H_{25}N_5 = NC_5H_3[C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5]_2$. Schmilzt, aus Alkohol umgelöst, sehr unscharf bei 129° (W., H., *B.* **48,** 2049).

2. ***2.6-Dibenzoyl-pyridin, α.α'-Dibenzoyl-pyridin*** $C_{19}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Benzol auf Pyridindicarbonsäure-(2.6)-dichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48,** 2049). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°.

Bis-phenylhydrazon $C_{31}H_{25}N_5 = NC_5H_3[C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5]_2$. F: 183°; fast unlöslich in Alkohol (W., H., *B.* **48,** 2049).

13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$.

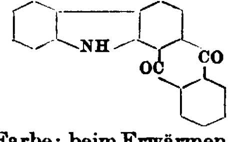
2-Phenyl-3-chinonyl-indol, [2-Phenyl-indolyl-(3)]-chinon $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chinon mit α-Phenyl-indol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44,** 3613). — Blaue Nadeln (aus Benzol). F: ca. 205°. — Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, schwer in Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{11}O_2N$.

1. *[Acenaphthen-(1)]-[indol-(2)]-indigo* $C_{20}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 550*). Überführung in einen Baumwolle schwarzviolett färbenden Küpenfarbstoff durch Oxydation mit Braunstein in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 280649; *C.* **1915** I, 106; *Frdl.* **12**, 267).

[Acenaphthen-(1)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo $C_{20}H_9O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Acenaphthenon mit 5.7-Dibrom-isatinchlorid in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 237819; *C.* **1911** II, 922; *Frdl.* **10**, 543). Aus (nicht näher beschriebenem) 5.7-Dibrom-indoxyl und Acenaphthenchinon in Nitrobenzol oder Chlorbenzol bei Gegenwart von Piperidin (B. & Co., D. R. P. 234178; *C.* **1911** I, 1568; *Frdl.* **10**, 543). — Rotbraune Krystalle. — Schwer löslich in Benzol mit rotstichig blauer Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit grüner, in der Wärme mit blauer Farbe; färbt Baumwolle aus violetter Küpe blaustichig rot (B. & Co., D. R. P. 237819).



2. *1'.4'-Dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':1.2-carbazol], 1.2-Phthalyl-carbazol* $C_{20}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[Anthrachinonyl-(1)]-benztriazol (Syst. No. 3803) beim Kochen mit Diphenylamin (ULLMANN, ILLGEN, *B.* **47**, 383). — Ziegelrote Nadeln (aus Toluol). F: 255° (korr.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, löslich in heißem Eisessig und Toluol mit orangegelber Farbe. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung violett. Färbt Baumwolle aus roter Küpe schwach orange.

4-Brom-1.2-phthalyl-carbazol $C_{20}H_{10}O_2NBr$, Formel I. *B.* Aus der Verbindung der Formel II (Syst. No. 3888) beim Kochen mit Diphenylamin (U., I., *B.* **47**, 382). — Ziegelrote Blättchen (aus Toluol). F: 304° (korr.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Eisessig mit orangegelber, leicht in heißem Toluol mit gelber Farbe. — Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett. Mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht eine rote Küpe, aus der Baumwolle hellbraun gefärbt wird.

2. 1'.4'-Dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin], 3.4-Phthalyl-9.10-dihydro-acridin, 3.4-Phthalyl-acridan $C_{21}H_{13}O_2N$, Formel III.

9-Chlor-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin], 9-Chlor-3.4-phthalyl-9.10-dihydro-acridin, 9-Chlor-3.4-phthalyl-acridan $C_{21}H_{12}O_2NCl$, Formel IV. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff und Eisessig im Rohr auf 100° (F. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1319). — $C_{21}H_{12}O_2NCl+HCl$. Braune Krystalle. Gibt an der Luft langsam Chlorwasserstoff ab. — $C_{21}H_{12}O_2NCl+ZnCl_2$. Dunkelbraune Blättchen. Löslich in siedendem Nitrobenzol.

9.8'-Dichlor-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin] $C_{21}H_{11}O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[5-Chlor-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf 100° (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1650). — Violette Krystalle. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad 8'-Chlor-9-oxy-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin](?) (S. 475).

15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{13}O_2N$.

1. ***Verbindung*** $C_{22}H_{13}O_2N$, Formel I.

Verbindung $C_{25}H_{22}O_2N_2$, Formel II. — Chlorid $C_{25}H_{21}ON_2\cdot Cl$. *B.* Aus N-Methyl-anthrapyridon (S. 424) beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf 80° bis 100° (BAYER & Co., D. R. P. 269894; *C.* **1914** I, 721; *Frdl.* **11**, 270). Blaue Krystalle (aus Wasser). F: 227°. Färbt Wolle sowie tannierte Baumwolle blau.

Verbindung $C_{29}H_{20}ON_2$, Formel III. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-Methyl-anthrapyridon (S. 424) beim Erhitzen mit Diphenylamin und Phosphoroxychlorid auf 110° (BAYER & Co., D. R. P. 269894; *C.* **1914** I, 721; *Frdl.* **11**, 270). — $C_{29}H_{20}ON_2+HCl$. Blaue Krystalle (aus Chloroform). Unlöslich in Wasser, löslich in Pyridin. Färbt tannierte Baumwolle blau.

Verbindung $C_{31}H_{26}O_2N_2$, Formel IV. — Chlorid $C_{31}H_{25}ON_2\cdot Cl$. *B.* Aus N-p-Tolyl-anthrapyridon *(Hptw. Bd. XXI, S. 540)* beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (BAYER & Co., D. R. P. 269894; *C.* **1914** I, 721; *Frdl.* **11**, 270). Grünstichig blau. F: 267°.

Verbindung $C_{25}H_{21}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{25}H_{20}OBrN_2\cdot Cl$. *B.* Aus 1′-Methyl-4-brom-anthrapyridon *(Hptw. Bd. XXI, S. 540)* beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (BAYER & Co., D. R. P. 269894; *C.* **1914** I, 721; *Frdl.* **11**, 270). F: 237°. Färbt Wolle und tannierte Baumwolle blau.

2. ***[Anthracen-(2)]-[indol-(2)]-indigo*** $C_{22}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 551)*. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von Indoxyl und α-Anthrol in Eisessig mit Ferrichlorid und Salzsäure (JOLLES, D. R. P. 305558; *C.* **1919** IV, 619; *Frdl.* **13**, 454).

[Anthracen-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo $C_{22}H_{11}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatinchlorid beim Behandeln mit α-Anthrol in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 237199; *C.* **1911** II, 499; *Frdl.* **10**, 524). — Dunkelblaues krystallines Pulver. — Löst sich in Benzol mit grünblauer Farbe; die Lösung in Schwefelsäure ist olivgrün. Baumwolle wird aus der gelben Küpe orangegelb gefärbt; an der Luft wird die Farbe grünlichblau.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{23}H_{15}O_2N$.

1. ***[3-Phenyl-inden-(2)]-[indol-(2)]-indigo*** $C_{23}H_{15}O_2N$, Formel V.

[3-Phenyl-inden-(2)]-[5.7-dichlor-indol-(2)]-indigo $C_{23}H_{13}O_2NCl_2$, Formel VI. *B.* Aus 1-Phenyl-indanon-(3) beim Erwärmen mit (nicht näher beschriebenem) 5.7-Dichlor-isatin-α-anil in Acetanhydrid auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 285864; *C.* **1915** II, 374; *Frdl.* **12**, 279). — Braunrote Krystalle. — Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol mit rosa Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Färbt Baumwolle aus gelber Küpe rot.

2. *[Anthracen-(2)]-[7-methyl-indol-(2)]-indigo* $C_{23}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Methyl-isatin bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Benzol und folgender Einw. von α-Anthrol in Benzol auf das entstandene Chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 241825; *C.* **1912** I, 181; *Frdl.* **10**, 525). — Blaues krystallines Pulver. — Löst sich in Benzol mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Färbt Baumwolle aus hellgelber Küpe blau.

3. **2.4-Dioxo-1.3-dimethyl-1.3-diphenyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-12-aza-phenanthren, „Methylphenylketen-Chinolin"** $C_{27}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Methylphenyl-keten in Petroläther mit Chinolin in Äther (STAUDINGER, RUŽIČKA, *A.* **380**, 300). — Nadeln (aus Essigester). F: 175—175,5°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad α-Phenyl-α-[1-(α-phenyl-propionyl)-1.2-dihydro-chinolyl-(2)]-propionsäure (S. 517).

16. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_2N$.

1. **1.2(CO);3.4(CO)-Dibenzoylen-indol, Isatanthron** $C_{22}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Phenyl-3.4(CO)-benzoylen-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3366) beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure bei 0° (Höchster Farbw., D. R. P. 284208; *C.* **1915** I, 1349; *Frdl.* **12**, 423). — Rotbraunes Pulver. — In organischen Lösungsmitteln schwer löslich. — Die Lösung in Pyridin ist rotbraun, die Lösung in konz. Schwefelsäure violettrot. Mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht eine dunkelblaue Küpe, aus der Baumwolle rot gefärbt wird.

2. **1.3-Dicinnamoyl-pyrrocolin, 1.3-Dicinnamoyl-indolizin („Dibenzalpicolid")** $C_{26}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Picolid (S. 409) beim Behandeln mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **45**, 741). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe.

1.3-Bis-[2-nitro-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[2-nitro-cinnamoyl]-indolizin („Bis-[2-nitro-benzal]-picolid") $C_{26}H_{17}O_6N_3 = NC_8H_5(CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Picolid (S. 409) und 2-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1076). — Gelbbraune Krystalle (aus Pyridin). Beginnt bei 200° sich zu zersetzen und schmilzt bei 220°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefrotbrauner Farbe.

1.3-Bis-[3-nitro-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[3-nitro-cinnamoyl]-indolizin („Bis-[3-nitro-benzal]-picolid") $C_{26}H_{17}O_6N_3 = NC_8H_5(CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Picolid (S. 409) und 3-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCH., F., *B.* **46**, 1076). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin). F: 212°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Pyridin und Eisessig. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

1.3-Bis-[4-nitro-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[4-nitro-cinnamoyl]-indolizin („Bis-[4-nitro-benzal]-picolid") $C_{26}H_{17}O_6N_3 = NC_8H_5(CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Picolid (S. 409) und 4-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCH., F., *B.* **46**, 1076). — Orangegelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 316°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{27}H_{21}O_2N$.

1. ***2-Methyl-4-phenyl-3-benzoyl-5-cinnamoyl-pyrrol*** $C_{27}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$.

2-Methyl-1.4-diphenyl-3-benzoyl-5-cinnamoyl-pyrrol $C_{33}H_{25}O_2N$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-5-acetyl-3-benzoyl-

pyrrol beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 303). — Strohgelbe Nadeln. F: 149—150°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

2. ***5-Methyl-1.3-dicinnamoyl-pyrrocolin, 5-Methyl-1.3-dicinnamoyl-indolizin*** („Dibenzal-methylpicolid") $C_{27}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin beim Behandeln mit Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 674). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 216°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe.

$CH_3 \cdot$ [Pyridinring, N] $=C \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$; $C = CH$; $CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$

4. **1.3-Bis-[4-methyl-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[4-methyl-cinnamoyl]-indolizin** („Bis-[4-methyl-benzal]-picolid") $C_{28}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Picolid (S. 409) beim Behandeln mit p-Toluylaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, *B.* **45**, 741). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Farbe; beim Zufügen von Wasser wird die Lösung rot.

[Pyridinring, N] $=C \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; $C = CH$; $CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

5. **1.3-Bis-[4-isopropyl-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[4-isopropyl-cinnamoyl]-indolizin** („Bis-[4-isopropyl-benzal]-picolid") $C_{32}H_{31}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Picolid (S. 409) und Cuminol in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, *B.* **45**, 742). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im durchfallenden Licht indigoblau, im auffallenden Licht rot.

[Pyridinring, N] $=C \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$; $C = CH$; $CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$

17. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_2N$.

1. **Aceanthren-[indol-(2)]-indigo** $C_{24}H_{13}O_2N$, Formel I oder II. *B.* Aus Aceanthrenchinon beim Kochen mit Indoxyl und Salzsäure in Eisessig (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 853). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 266°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe; die Lösung wird zuerst grau, dann blau.

I. [Aceanthren] $-C{=}C<^{CO-}_{NH-}$ [Benzolring]; $-CO$ II. [Aceanthren] $-CO$; $C{=}C<^{CO-}_{NH-}$ [Benzolring]

2. **2-Methyl-4-phenyl-3.5-dicinnamoyl-pyrrol** $C_{29}H_{23}O_2N$ =
$C_6H_5 \cdot C$——$C \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot \overset{\|}{C} \cdot NH \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_3$

2-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-dicinnamoyl-pyrrol $C_{35}H_{27}O_2N$ =
$C_6H_5 \cdot C$——$C \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot \overset{\|}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_3$
B. Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-diacetyl-pyrrol beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge (ALMSTRÖM, *A.* **409**, 304). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

18. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_2N$.

1.3-Bis-cinnamalacetyl-pyrrocolin, 1.3-Bis-cinnamalacetyl-indolizin („Dicinnamal-picolid") $C_{30}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Picolid (S. 409) und Zimtaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, *B.* **45**, 742). — Orangefarbene Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 217°. Fast unlöslich in Alkohol. — Färbt konz. Schwefelsäure dunkelgrün.

[Pyridinring, N] $=C \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$; $C = CH$; $CO \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$

19. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-41}O_2N$.

7-Phenyl-1.3-dicinnamoyl-pyrrocolin, 7-Phenyl-1.3-dicinnamoyl-indolizin („Dibenzalphenylpicolid") $C_{32}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Phenyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin beim Behandeln mit Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 680). — Gelbe Prismen (aus Pyridin). F: 243°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

20. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-45}O_2N$.

Pyranthridon $C_{29}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-3.4-phthalyl-8(CO).9-benzoylen-phenanthridin (S. 448) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Oxydieren des Reaktionsprodukts mit Luft oder Salpetersäure (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* **51**, 449; SCH., D. R. P. 307399; *C.* **1918** II, 495; *Frdl.* **13**, 418), ferner beim Erhitzen für sich auf 360—380° (SCH., D.) oder mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° (SCH., D.; SCH.). — Braungelbe Nadeln (aus Chinolin). Ist bei 500° noch nicht geschmolzen. Sublimierbar. Unlöslich in den meisten niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem Chinolin. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor auf 205—210° Dihydropyranthridin (S. 187). Beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge bei 70° im Wasserstoffstrom und Versetzen des Reaktionsgemisches mit 4-Brom-benzoylchlorid in Äther erhält man Bis-[4-brom-benzoyloxy]-pyranthridin (S. 248). Bromierung: SCH., D. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. Mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht eine violettblaue Küpe, aus der Baumwolle orangerot gefärbt wird.

21. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-47}O_2N$.

2.4-Dioxo-1.1.3.3-tetraphenyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-12-aza-phenanthren, „Diphenylketen-Chinolin" $C_{37}H_{27}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 553)*. Über Reaktionen von Diphenylketen-Chinolin s. bei Diphenylketen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 254).

C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$.

1. **2.3.5-Trioxo-pyrrolidin** $C_4H_3O_3N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CO \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$.

1-Phenyl-2.5-dioxo-3-phenylimino-pyrrolidin, Phenyliminobernsteinsäure-anil bezw. **1-Phenyl-2.5-dioxo-3-anilino-Δ^3-pyrrolin, Anilino-maleinsäure-anil** $C_{16}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C\text{———}C:N\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{===}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 554)*. *B.* Entsteht beim Erwärmen von Dijodmaleinsäure oder Dijodmaleinsäureanil mit überschüssigem Anilin in Alkohol, Eisessig oder Wasser auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen von Dijodmaleinsäureanhydrid mit Anilin in Alkohol oder Eisessig (CLARKE, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1906). Neben α.α'-Dianilino-bernsteinsäurediäthylester beim Erhitzen von Mesodibrombernsteinsäurediäthylester mit überschüssigem Anilin auf 100° (LE SUEUR, HAAS, *Soc.* **97**, 179). — F: 232—233° (unkorr.) (C., B.).

1-p-Tolyl-2.5-dioxo-3-p-tolylimino-pyrrolidin, p-Tolylimino-bernsteinsäure-p-tolylimid bezw. 1-p-Tolyl-2.5-dioxo-3-p-toluidino-Δ^3-pyrrolin, p-Toluidino-maleinsäure-p-tolylimid $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = H_2C——$C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$ bezw. HC═══$C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$ (*S. 554*). *B.* Aus Dijodmaleinsäure und p-Toluidin in Eisessig (CLARKE, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1906). — Krystalle (aus Alkohol). F: 229° (unkorr.).

4-Chlor-2.5-dioxo-3-imino-pyrrolidin, Iminochlorbernsteinsäureimid bezw. 4-Chlor-2.5-dioxo-3-amino-Δ^3-pyrrolin, Aminochlormaleinsäureimid $C_4H_3O_2N_2Cl$ = $ClHC$——$C:NH$ / $OC\cdot NH\cdot CO$ bezw. ClC═══$C\cdot NH_2$ / $OC\cdot NH\cdot CO$ (*S. 554*). *B.* Zur Bildung aus Dichlormaleinsäureimid und Ammoniak vgl. a. LEY, W. FISCHER, *B.* **46**, 331. — Gelbe bis rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 219°. Lichtabsorption in alkoh. Lösung: L., F. Fluoresciert im ultravioletten Licht in alkoh. Lösung gelbgrün, in äther. Lösung blaugrün, in Benzol-Lösung blau.

2. 2.4.5-Trioxo-3-methyl-pyrrolidin $C_5H_5O_3N$ = OC——$CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot CO$.

2.5-Dioxo-4-imino-3-methyl-pyrrolidin, α-Imino-brenzweinsäure-imid bezw. 2.5-Dioxo-4-amino-3-methyl-Δ^3-pyrrolin, α-Amino-citraconsäure-imid $C_5H_6O_2N_2$ = $HN:C$——$CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot CO$ bezw. $H_2N\cdot C$═══$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot CO$ (*S. 556*). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: LEY, W. FISCHER, *B.* **46**, 330.

2.5-Dioxo-4-methylimino-1.3-dimethyl-pyrrolidin bezw. 2.5-Dioxo-4-methylamino-1.3-dimethyl-Δ^3-pyrrolin, α-Methylamino-citraconsäure-methylimid $C_7H_{10}O_2N_2$ = $CH_3\cdot N:C$——$CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(CH_3)\cdot CO$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C$═══$C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(CH_3)\cdot CO$. *B.* Beim Erwärmen von α-Oxal-propionsäure-diäthylester mit Methylamin in verd. Alkohol auf 70° (LEY, W. FISCHER, *B.* **46**, 331). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 140°. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Salzsäure im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: L., F. Fluoresciert im ultravioletten Licht in wäßr. Lösung gelblich, in alkoh. Lösung gelbgrün, in äther. Lösung blaugrün. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Äther; unlöslich in kalter Natronlauge. — Wird beim Kochen mit Natronlauge zersetzt.

3. 3.4.5-Trioxo-2.2.6-trimethyl-piperidin $C_8H_{11}O_3N$ = $OC\cdot CO\cdot CO$ / $CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$.

3.5-Dioximino-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „Diisonitrosovinyldiacetonamin" $C_8H_{13}O_3N_3$ = $HO\cdot N:C\cdot CO\cdot C:N\cdot OH$ / $CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$. — $C_8H_{13}O_3N_3 + HCl$. *B.* Aus Vinyldiacetonamin (S. 271) und Amylnitrit in Chlorwasserstoff-Eisessig (HARRIES, *A.* **417**, 184). Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). Verkohlt zwischen 210° und 220°, schmilzt völlig zwischen 220° und 230°. Löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther, Chloroform, Äther, Eisessig, Essigester und Benzol; löslich in Mineralsäuren und 50%iger Essigsäure; löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und konz. Kaliumcarbonat-Lösung mit dunkelgelber bis roter Farbe. Reduziert nach längerem Kochen mit Salzsäure FEHLINGsche Lösung. Die wäßr. Lösung gibt mit konz. Salpetersäure eine unbeständige violette Färbung, mit Ferrichlorid eine dunkelgelbe, mit Ferrosulfat und mit Kupfersulfat eine grüne Färbung.

N-Nitroso-3.5-dioximino-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „Diisonitrosovinyldiacetonnitrosamin" $C_8H_{12}O_4N_4$ = $HO\cdot N:C$—CO—$C:N\cdot OH$ / $CH_3\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des „Diisonitrosovinyldiacetonamins" (s. o.) und Natriumnitrit in heißem Wasser (HARRIES, *A.* **417**, 185). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelber krystallinischer Niederschlag (aus Essigester + Petroläther). Löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, Petroläther, Äther und Benzol; löslich in Mineralsäuren; löslich in Alkalilaugen und Ammoniak mit roter Farbe. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braune, mit Ferrosulfat eine grüne Färbung.

4. 3.4.5-Trioxo-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{13}O_3N = \begin{matrix} OC\cdot CO\cdot CO \\ (CH_3)_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{matrix}$.

3.5-Dioximino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), „Diisonitrosotriacetonamin" $C_9H_{15}O_3N_3 = \begin{matrix} HO\cdot N:C\cdot CO\cdot C:N\cdot OH \\ (CH_3)_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{matrix}$. — $C_9H_{15}O_3N_3 + HCl$. *B.* Aus Triacetonamin (S. 273) und Amylnitrit in Chlorwasserstoff-Eisessig (HARRIES, *A.* **417**, 186). Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther).

2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_5H_3O_3N$.

1. *2.3.4-Trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, Pyromekazon* $C_5H_3O_3N = \begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CO \\ H\ddot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}O \end{matrix}$ *(S. 560).* Verhalten gegen Diazomethan und gegen Diazoäthan: PERATONER, *G.* **41** II, 661.

1-Anilino-2.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin $C_{11}H_8O_3N_2 = \begin{matrix} HC\text{———}CO\text{———}CO \\ H\ddot{C}\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot \dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von 1-Anilino-2.3-dioxy-pyridon-(4) mit Ferrichlorid, Salpetersäure, FEHLINGscher Lösung oder besser mit Silberoxyd bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat in absol. Äther (PERATONER, *G.* **41** II, 679). — Krystalle mit $1CH_4O$ (aus Methanol und Essigester). Gibt bei 87—88° das Methanol ab und schmilzt bei weiterem Erhitzen zu einer roten Flüssigkeit. Löslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd 1-Anilino-2.3-dioxy-pyridon-(4). Gibt mit o-Phenylendiamin das Chinoxalin-Derivat $\begin{matrix} HC\text{———}CO\text{———}C:N \\ H\ddot{C}\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot \dot{C}:N \end{matrix} \!\!> C_6H_4$ (Syst. No. 3879).

2. *2.3.6-Trioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin* $C_5H_3O_3N = \begin{matrix} HC:CH\cdot CO \\ O\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}O \end{matrix}$.

2.6-Dioxo-3-oximino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin (3-Nitroso-2.6-dioxypyridin) $C_5H_4O_3N_2 = \begin{matrix} HC:CH\cdot C:N\cdot OH \\ O\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}O \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.6-Dioxypyridin und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (GATTERMANN, SKITA, *B.* **49**, 499). — Schwach gelbliche Krystalle. Färbt sich bei 180° dunkel, wird bei 200° schwarz und zersetzt sich bei 253—254° völlig.

2.6-Diimino-3-oximino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin (3-Nitroso-2.6-diaminopyridin) $C_5H_6ON_4 = \begin{matrix} HC:CH\cdot C:N\cdot OH \\ HN:\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}:NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Diamino-pyridin mit Natriumnitrit in saurer Lösung (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **50**, 528; *C.* **1923** III, 1022). — Rubinrote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erwärmen. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe. Bildet mit Eisessig und Mineralsäuren in Wasser schwer lösliche goldgelbe Salze. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung zu 3-Nitro-2.6-diamino-pyridin oxydiert. — Gibt die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion nicht.

2. 3.4-Imino-cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1) $C_6H_5O_3N = HN\!\!<\!\!\begin{matrix} CH\cdot CO \\ \dot{C}H\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CHO$.

3.4-Phenylimino-cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1) (?) $C_{12}H_9O_3N = C_6H_5\cdot N\!\!<\!\!\begin{matrix} CH\cdot CO \\ \dot{C}H\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CHO(?)$. *B.* Das Natrium- bezw. Kaliumsalz entsteht beim Kochen von 3.4-Phenylimino-cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1)-anil (?) (S. 435) mit Natronlauge oder Kalilauge (WOLFF, *A.* **399**, 294). — $NaC_{12}H_8O_3N + 2H_2O$. Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Gibt mit Ferrichlorid einen roten Niederschlag. — $KC_{12}H_8O_3N + 2H_2O$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Löslich in ca. 5 Tln. Wasser und ca. 70 Tln. Alkohol.

3.4-Phenylimino-cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1)-anil (?) $C_{18}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N\langle\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\\ CH\cdot CO\end{smallmatrix}\rangle CH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus der Verbindung $N\langle\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO\\ N\text{———}CH\cdot CO\end{smallmatrix}\rangle CH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$(?) (Syst. No. 3889) beim Schmelzen oder besser beim Kochen mit Xylol oder Anilin (WOLFF, *A.* **399**, 294) oder beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Kaliumcyanid oder Natriumsulfit und nachfolgenden Einleiten von Kohlendioxyd (W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen 3.4-Phenylimino-cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1) (?) (S. 434).

3. 4.6-Dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_8H_9O_3N$ =

$CH_3\cdot CO\cdot HC\cdot CO\cdot CH$
$OC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$.

1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{14}H_{13}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot HC$——CO——CH / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form *(S. 563)*. Ist in alkoh. Lösung bei Gegenwart von wenig Chloroform der Titration mit Brom zufolge zu ca. 4% enolisiert (ZONEW, PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. **45**, 1098; *C.* **1914** I, 676). — Liefert beim Behandeln mit Ammoniak in Alkohol das nachfolgende Imid; reagiert analog mit Methylamin und Anilin (Z., P.-K., Ж. **45**, 1093). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° entsteht 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (S. 338).

Imid $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C(:NH)\cdot HC$——CO——CH / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit alkoh. Ammoniak in der Kälte (Z., P.-K., Ж. **45**, 1093; *C.* **1914** I, 676). — Krystalle (aus Alkohol). F: 247—248°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Benzol. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin. Beim Behandeln mit Methylamin oder Anilin in Alkohol entsteht das entsprechende Methylimid (s. u.) bezw. Anil (s. u.).

Methylimid $C_{15}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot HC$——CO——CH / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit alkoh. Methylamin-Lösung in der Kälte (Z., P.-K., Ж. **45**, 1094; *C.* **1914** I, 676). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. — Löslich in Benzol, heißem Alkohol und siedendem Wasser. — Liefert bei längerem Kochen mit Wasser, beim Behandeln mit verd. Alkalilauge oder Säure 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin. Bei längerer Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht das Imid (s. o.).

Anil $C_{20}H_{18}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot HC$——CO——CH / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei kurzem Kochen von 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit Anilin (Z., P.-K., Ж. **45**, 1095; *C.* **1914** I, 676). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser. — Beim Behandeln mit Alkalilaugen oder Säuren wird Anilin abgespalten. Bei längerer Einw. von Ammoniak oder Methylamin in Alkohol entsteht das Imid (s. o.) bezw. das Methylimid (s. o.).

3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_9H_5O_3N$.

1. *2.3.4-Trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Chinisatin* $C_9H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 564)*. Wird aus der gelben Lösung in überschüssiger Natronlauge durch Kohlendioxyd unverändert ausgefällt; bei mehrstündigem Behandeln mit Natronlauge und nachfolgendem Ansäuern erhält man Dioxindol, Isatin und 2.3.4-Trioxy-chinolin (KALB, *B.* **44**, 1460).

[Formel: Benzolring mit CO·CO und NH·CO]

2.4-Dioxo-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Chinisatin-oxim-(3) $C_9H_6O_3N_2$ = $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot C:N\cdot OH\\ NH\cdot CO\end{smallmatrix}$ *(S. 565)*. Gibt bei der Reduktion mit fein verteiltem Zinn und 20%iger

Salzsäure unter Kühlung (GABRIEL, *B.* **51**, 1513; Höchster Farbw., D.R.P. 292394; *C.* **1916** II, 41; *Frdl.* **13**, 447) oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (G.) 3-Amino-2.4-dioxy-chinolin.

4-Oxo-2-imino-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Chinisatin-imid-(2)-oxim-(3) $C_9H_7O_2N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C:N\cdot OH\\ NH\cdot C:NH\end{matrix}$. *B.* Aus 2-Amino-4-oxy-chinolin und Alkalinitrit in verd. Salzsäure (GABRIEL, *B.* **51**, 1510). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Rotbraunes bis graugelbes Krystallpulver. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Unlöslich in Eisessig und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Amino-3.4-dioxy-chinolin, bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphoniumjodid 2.3-Diamino-4-oxy-chinolin. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,34) entsteht 3-Nitro-2.4-dioxy-chinolin. — $KC_9H_6O_2N_3$. Granatrote Nadeln. Die blutrote wäßrige Lösung wird durch Kohlendioxyd unter Ausscheidung der freien Base zersetzt. — $C_9H_7O_2N_3 + HCl$. Orangegelbe Nadeln. Die Lösung in Salzsäure ist blutrot.

2. ***1.3.4-Trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Phthalonimid*** $C_9H_5O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CO\\ CO\cdot NH\end{matrix}$.

2-Phenyl-1.3-dioxo-4-phenylhydrazono-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Benzolazohomophthalsäureanil) $C_{21}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\\ CO \text{———} N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus N-Phenyl-homophthalimid (S. 399) und Benzoldiazoniumsalz in alkal. Lösung (DIECKMANN, *B.* **47**, 1434). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 240°.

2. **2.4.5-Trioxo-3-phenyl-pyrrolidin, Phenyloxalessigsäureimid bezw. 4-Oxy-2.5-dioxo-3-phenyl-Δ^3-pyrrolin, α'-Oxy-α-phenyl-maleinsäure-imid** $C_{10}H_7O_3N = \begin{matrix}OC\text{——}CH\cdot C_6H_5\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C\text{==}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$ *(S. 566)*. *B.* {Beim Kochen von Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester . . . ERLENMEYER, *A.* **271**, 175}; vgl. WISLICENUS, PENNDORF, *B.* **43**, 1841). In geringer Menge beim Behandeln von Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester mit konz. Schwefelsäure (BOUGAULT, *C. r.* **158**, 1425; vgl. HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] **7**, 231). Aus Phenyl-methoxalyl-essigsäureamid oder Phenyl-äthoxalyl-essigsäureamid beim Erhitzen auf 120—130°, beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkalicarbonat-, Alkalidicarbonat- oder Alkaliacetat-Lösung (B., *C.* **1915** I, 671).

2.4.5-Trioxo-1.3-diphenyl-pyrrolidin, Phenyloxalessigsäureanil bezw. 4-Oxy-2.5-dioxo-1.3-diphenyl-Δ^3-pyrrolin, α'-Oxy-α-phenyl-maleinsäure-anil $C_{16}H_{11}O_3N = \begin{matrix}OC\text{———}CH\cdot C_6H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C\text{==}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Phenylessigsäure-anilid mit 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol (FIGEE, *R.* **34**, 301, 303). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 238—239°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol, leichter in siedendem Chloroform und Essigester, ziemlich leicht in Alkohol. — Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Oxalsäure.

3. **4.5-Dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin** $C_{12}H_{11}O_3N = \begin{matrix}OC\text{——}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

1-Methyl-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{13}H_{13}O_3N = \begin{matrix}OC\text{———}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetylbrenztraubensäureäthylester, Benzaldehyd und Methylamin in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290531; *C.* **1916** I, 535; *Frdl.* **12**, 796). — Krystalle (aus Essigester). F: 215—216°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° die Verbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$ [gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol); F: 260° (Zers.)]. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{18}H_{15}O_3N = \begin{matrix}OC\text{———}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 567)*. Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure

eine Verbindung $C_{18}H_{17}O_3N$ oder $C_{18}H_{19}O_3N$ (schwach bitter schmeckende Krystalle; F: 189—190°; löslich in warmer Alkalilauge mit gelber Farbe) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 289247; C. 1916 I, 195; Frdl. 12, 795). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° die Verbindung $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (gelbliche Krystalle; F: ca. 220°) (Ch. F. SCH., D. R. P. 290531; C. 1916 I, 535; Frdl. 12, 796).

1-o-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{19}H_{17}O_3N$ = OC——CH·CO·CH₃ / OC·N(C_6H_4·CH_3)·CH·C_6H_5. *B.* Aus o-Toluidin, Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; C. 1915 I, 28; Frdl. 12, 793). — Rosa Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 177—179°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine rote Färbung.

1-m-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{19}H_{17}O_3N$ = OC——CH·CO·CH_3 / OC·N(C_6H_4·CH_3)·CH·C_6H_5. *B.* Aus m-Toluidin, Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester auf dem Wasserbad (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 283305; C. 1915 I, 926; Frdl. 12, 792). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184—185°. Löslich in Äther, Benzol und Alkalilaugen. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung.

1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{19}H_{17}O_3N$ = OC——CH·CO·CH_3 / OC·N(C_6H_4·CH_3)·CH·C_6H_5. *B.* Beim Kochen von p-Toluidin mit Benzaldehyd und dem Natriumsalz des Acetylbrenztraubensäureäthylesters in Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 283305; C. 1915 I, 926; Frdl. 12, 792). — F: 210°.

1-[2-Methoxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{19}H_{17}O_4N$ = OC——CH·CO·CH_3 / OC·N(C_6H_4·O·CH_3)·CH·C_6H_5. *B.* Aus Acetylbrenztraubensäureäthylester, Benzaldehyd und o-Anisidin in Toluol bei gewöhnlicher Temperatur (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; C. 1915 I, 28; Frdl. 12, 793). — Krystalle (aus Alkohol). F: 225—227° (Zers.) (Ch. F. SCH., D. R. P. 280971). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure die Verbindung $C_{19}H_{19}O_4N$ oder $C_{19}H_{21}O_4N$ (bitter schmeckende Krystalle; F: 166° bis 168°) (Ch. F. SCH., D. R. P. 289247; C. 1916 I, 195; Frdl. 12, 795).

1-[4-Äthoxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{20}H_{19}O_4N$ = OC——CH·CO·CH_3 / OC·N(C_6H_4·O·C_2H_5)·CH·C_6H_5. *B.* Aus p-Phenetidin, Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester auf dem Wasserbad (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 283305; C. 1915 I, 926; Frdl. 12, 792). — F: 198—199° (Zers.).

x-Brom-4.5-dioxo-1.2-diphenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{18}H_{14}O_3NBr$. *B.* Aus 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-acetyl-pyrrolidin und 1 Mol Brom in Chloroform (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290531; C. 1916 I, 535; Frdl. 12, 796). — Nadeln. F: 189°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Ammoniak die Verbindung $C_{18}H_{15}O_2N_2Br$ (hellrosa Nadeln; zersetzt sich bei 254—256°; spaltet beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak ab). — Gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung.

4. Trioxo-Verbindungen $C_{13}H_{13}O_3N$.

1. ***4.5-Dioxo-2-p-tolyl-3-acetyl-pyrrolidin*** $C_{13}H_{13}O_3N$ = OC——CH·CO·CH_3 / OC·NH·CH·C_6H_4·CH_3.

1-[2-Methoxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-p-tolyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{20}H_{19}O_4N$ = OC——CH·CO·CH_3 / OC·N(C_6H_4·O·CH_3)·CH·C_6H_4·CH_3. *B.* Aus äquimolekularen Mengen o-Anisidin, p-Toluylaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290531; C. 1916 I, 535; Frdl. 12, 796). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 217°. Löslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° die Verbindung $C_{20}H_{20}O_3N_2$ (Krystalle; F: 143—145°). — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

2. ***Lactam der 2-[(α-Amino-isobutyryl)-acetyl]-benzoesäure*** $C_{13}H_{13}O_3N$ = C_6H_4<CO·CH_2·CO / CO·NH·C(CH_3)₂>. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Phthalylessigsäure, Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 493.

4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_{12}H_9O_3N$.

1. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-benzoyl-Δ^3-pyrrolin, α-Methyl-α'-benzoyl-maleinsäure-imid*** $C_{12}H_9O_3N = \begin{array}{c}C_6H_5\cdot CO\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{array}$.

2.5-Dioxo-1.3-dimethyl-4-benzoyl-Δ^3-pyrrolin, α-Methyl-α'-benzoyl-maleinsäure-methylimid $C_{13}H_{11}O_3N = \begin{array}{c}C_6H_5\cdot CO\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus der Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols und brenztraubensaurem Natrium in Wasser bei Zimmertemperatur (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 567). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus Alkohol). F: 247°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen.

2. ***2.3.4-Trioxo-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{12}H_9O_3N$.

2.4-Dioxo-3-oximino-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{10}O_3N_2$ *(S. 568).*

S. 568, Z. 22—18 v. u. Die neben den Kernformeln stehenden Ziffern III bezw. IV sind durch I bezw. II zu ersetzen.

2. Trioxo-Verbindungen $C_{13}H_{11}O_3N$.

1. ***3-Oxo-2-diacetylmethylen-indolin, 2-Diacetylmethylen-indoxyl*** $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch längeres Kochen äquimolekularer Mengen Isatin-α-anil und Acetylaceton in wenig Essigsäureanhydrid (HERZOG, JOLLES, *B.* **48**, 1576). — Rote Nadeln (aus Amylalkohol oder Amylacetat). F: ca. 200° (Zers.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Absorptionsspektrum in Chloroform im sichtbaren Gebiet: HASCHEK. Schwer löslich in Methanol, Alkohol und Ligroin. Schwer löslich in kalter verdünnter Alkalilauge und Soda-Lösung. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalilaugen. Liefert eine orangegelbe Hydrosulfit-Küpe, aus der Baumwolle vorübergehend violett gefärbt wird. — Die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist weinrot und wird beim Erwärmen schmutzig grün.

2. ***3.4-Dioxo-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidin*** $C_{13}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l}C_6H_4\text{(Ring)}—CH———CO\\ \quad\ CO—N—C(CH_3)_2—CO\end{array}$$

4-Oxo-3-imino-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidin bezw. 3-Amino-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4) $C_{13}H_{12}O_2N_2 = \begin{array}{c}C_6H_4\cdot CH———C:NH\\ CO—N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}C_6H_4\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot NH_2\\ CO—N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphoniumjodid in Eisessig (GABRIEL, *B.* **44**, 75). — Orangerote Prismen (aus 50%iger Essigsäure). F: 212°. Löslich in konz. Salzsäure. — Geht beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge in Gyrolon, $\begin{array}{l}C_6H_4—C\cdot NH\\ CO\cdot NH\cdot C\cdot CO\end{array}\!\!>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 3635) über (G., *B.* **44**, 85).

5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$.

Naphthostyrilchinon $C_{11}H_5O_3N$ *(S. 568).*

S. 568, Z. 12—9 v. u. Die neben den Kernformeln stehenden Ziffern I bezw. II sind durch III bezw. IV zu ersetzen.

6. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{17}H_{13}O_3N = \begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

4.5 - Dioxo - 1.2 - diphenyl - 3 - benzoyl - pyrrolidin $C_{23}H_{17}O_3N = \begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 569*). Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad die Verbindung $C_{23}H_{19}O_3N$ oder $C_{23}H_{21}O_3N$ (schwach bitter schmeckende Krystalle; F: 153—154°; löslich in Alkalilaugen mit gelber Farbe) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 289247; *C.* **1916** I, 195; *Frdl.* **12**, 795).

1 - p - Tolyl - 4.5 - dioxo - 2 - phenyl - 3 - benzoyl - pyrrolidin $C_{24}H_{19}O_3N = \begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von p-Toluidin mit Benzaldehyd und benzoylbrenztraubensaurem Natrium in Alkohol + Eisessig (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 283305; *C.* **1915** I, 926; *Frdl.* **12**, 792). — Krystalle (aus Alkohol). F: 248°. Schwer löslich in Äther, Benzol und verd. Alkalilauge. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

1 - [2 - Methoxy - phenyl] - 4.5 - dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{24}H_{19}O_4N = \begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Benzoylbrenztraubensäureäthylester, Benzaldehyd und o-Anisidin in Benzol bei Zimmertemperatur (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; *C.* **1915** I, 28; *Frdl.* **12**, 793). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 215—217° (Zers.).

7. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$.

1. **2.3-Dioxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** bezw. **3'-Oxy-anthrapyridon, 3'-Oxy-pyridanthron** $C_{16}H_9O_3N$, Formel I bezw. II (R = H) bezw. weitere desmotrope Form, s. S. 473.

I. [Strukturformel: OC, CO, NR, CH, CO] II. [Strukturformel: HO·C, CO, NR, C, CO]

1 - Methyl - 2.3 - dioxo - 4.5 (CO) - benzoylen - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin bezw. **1'-Methyl-3'-oxy-anthrapyridon** $C_{17}H_{11}O_3N$, Formel I bezw. II ($R = CH_3$). *B.* Beim Kochen von 1-[Methyl-(phenylsulfon-acetyl)-amino]-anthrachinon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 441) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 284209; *C.* **1915** I, 1349; *Frdl.* **12**, 421). Aus 1'-Methyl-3'-chlor-anthrapyridon (S. 424) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder beim Erhitzen mit 2%iger Kalilauge auf 130° unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 268793; *C.* **1914** I, 316; *Frdl.* **11**, 581). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 280° (B. & Co.). Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (H. F.; B. & Co.). — Färberische Eigenschaften: H. F.; B. & Co. — Natriumsalz. Rot (H. F.). — Kaliumsalz. Rot (B. & Co.).

1 - p - Tolyl - 2.3 - dioxo - 4.5(CO) - benzoylen - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin bezw. **1'-p-Tolyl-3'-oxy-anthrapyridon** $C_{23}H_{15}O_3N$, Formel I bezw. II ($R = C_6H_4\cdot CH_3$). *B.* Beim Kochen von 1'-p-Tolyl-3'-chlor-anthrapyridon (S. 424) mit Pyridin und alkoh. Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 268793; *C.* **1914** I, 316; *Frdl.* **11**, 581). — Prismen (aus Nitrobenzol). Die Lösung in Alkalilaugen ist gelb und fluoresciert grün. — Färbt chromgebeizte Wolle orangegelb.

1 - Methyl - 6 - brom - 2.3 - dioxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin bezw. **1'- Methyl - 4 - brom-3'-oxy-anthrapyridon** $C_{17}H_{10}O_3NBr$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Kochen von 1'-Methyl-3'-chlor-4-brom-anthrapyridon (S. 424) mit alkoh. Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 268793; *C.* **1914** I, 316; *Frdl.* **11**, 581). — Löslich in verd. Natronlauge mit grüngelber Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

III. [Strukturformel: OC, CO, N·CH₃, CH, CO, Br] IV. [Strukturformel: HO·C, CO, N·CH₃, C, CO, Br]

2. Trioxo-Verbindungen $C_{18}H_{13}O_3N$.

1. *4.6-Dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin* $C_{18}H_{13}O_3N$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot CO\cdot CH$
$OC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin, S. 473.

1-Methyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{19}H_{15}O_3N$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot HC—CO—CH$
$OC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dehydrobenzoylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 287) und alkoh. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (Petrenko-Kritschenko, Schöttle, *B.* **44**, 3651; Ж. **44**, 301). Beim Behandeln von 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin oder 4.6-Dioxo-1.2-diphenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit alkoh. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (P.-Kr., Sch.). — Krystalle. F: 188°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in kaltem Benzol, löslich in warmem Ligroin, fast unlöslich in siedendem Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° 2.6-Diphenyl-pyridon-(4) und andere Produkte. Liefert mit alkoh. Ammoniak 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin, mit alkoh. Anilin-Lösung 4.6-Dioxo-1.2-diphenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin. — Gibt mit Ferrichlorid nach einigen Stunden eine rote Färbung.

1-Äthyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{20}H_{17}O_3N$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot HC—CO—CH$
$OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Äthylamin-Lösung auf Dehydrobenzoylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 287) bei Zimmertemperatur (Schöttle, *B.* **47**, 1547; Ж. **47**, 656). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in heißem Äther und Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 150° 2.6-Diphenyl-pyron-(4).

1-Propyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{21}H_{19}O_3N$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot HC—CO—CH$
$OC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147—147,5°; sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Ligroin (Sch., *B.* **47**, 1547; Ж. **47**, 657).

1-Isopropyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin
$C_{21}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC—CO—CH$
$OC\cdot N[CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 180°; sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Äther, schwerer in heißem Alkohol und Ligroin (Sch., *B.* **47**, 1547; Ж. **47**, 657).

1-Butyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{22}H_{21}O_3N$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot HC—CO—CH$
$OC\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 114°; sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, leicht in heißem Ligroin und Alkohol (Sch., *B.* **47**, 1548; Ж. **47**, 657).

1-sek.-Butyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin
$C_{22}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC—CO—CH$
$OC\cdot N[CH(CH_3)\cdot C_2H_5]\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 167°; sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in heißem Alkohol, Äther und Ligroin (Sch., *B.* **47**, 1548; Ж. **47**, 658).

1-Isobutyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{22}H_{21}O_3N$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot HC—CO—CH$
$OC\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 146°; sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in heißem Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in heißem Ligroin (Sch., *B.* **47**, 1548; Ж. **47**, 658).

1-n-Amyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{23}H_{23}O_3N$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot HC—CO—CH$
$OC\cdot N(CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118°; sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Ligroin (Sch., *B.* **47**, 1548; Ж. **47**, 658).

1-Isoamyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{23}H_{23}O_3N$ =
$C_6H_5\cdot CO\cdot HC—CO—CH$
$OC\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 125—126°; sehr leicht löslich

in Chloroform, Benzol und heißem Äther, schwerer in heißem Ligroin und Alkohol (SCH., *B.* **47**, 1548; Ж. **47**, 659).

1-n-Heptyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{25}H_{27}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$——CO——CH
$OC\cdot N(CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84°; sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Äther, Benzol, Alkohol und heißem Ligroin (SCH., Ж. **47**, 659; *C.* **1916** I, 929).

1-Allyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{21}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$——CO——CH
$OC\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 143° bis 144°; sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, löslich in heißem Äther, Alkohol und Ligroin (SCH., Ж. **47**, 659; *C.* **1916** I, 929).

4.6-Dioxo-1.2-diphenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{24}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$——CO——CH
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dehydrobenzoylessigsäure und Anilin in Alkohol bei Zimmertemperatur (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* **44**, 3652; Ж. **44**, 302). Beim Erwärmen von 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin oder 1-Methyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit überschüssigem Anilin in Alkohol (P.-KR., SCH.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 203°; leicht löslich in kaltem Anilin, Benzol und heißem Chloroform, sehr schwer in Äther und Ligroin; löslich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe (P.-KR., SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° 2.6-Diphenyl-pyron-(4) und andere Produkte (P.-KR., SCH.). Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin-Lösung bei Zimmertemperatur 1-Oxy-4.6-dioxo-2-phenyl-5-[α-oximino-benzyl]-1.4.5.6-tetra-hydro-pyridin (S. 442); beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad erhält man die Verbindungen der Formel I (Syst. No. 4555) und der Formel II (Syst. No. 4298) (SCH., *B.* **45**, 2342). — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung nach einigen Stunden eine rote Färbung (P.-KR., SCH.).

I. $HO\cdot N\cdot CO\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C:CH\cdot C\cdot O\cdot N$

II. $HC\cdot CO\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N\cdot CO$ / ——O

1-o-Tolyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{25}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$——CO——CH
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dehydrobenzoylessigsäure und o-Toluidin in siedendem Alkohol (SCHÖTTLE, *B.* **47**, 1549; Ж. **47**, 660). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 200—201°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

1-m-Tolyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{25}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$——CO——CH
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 212—214°; sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in heißem Äther und Ligroin (SCH., *B.* **47**, 1549; Ж. **47**, 661).

1-p-Tolyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{25}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$——CO——CH
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203°; sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in heißem Ligroin und Äther (SCH., *B.* **47**, 1549; Ж. **47**, 661).

1-Benzyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{25}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$——CO——CH
$OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173°; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Ligroin und Äther (SCH., *B.* **47**, 1548; Ж. **47**, 660).

1-β-Phenäthyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{26}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC$——CO——CH
$OC\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 150° bis 150,5°; sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol und Äther, sehr schwer in heißem Ligroin (SCH., *B.* **47**, 1549; Ж. **47**, 660).

1-α-Naphthyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{28}H_{19}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC\text{---}CO\text{---}CH \\ OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 215—216°; sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, schwer in heißem Alkohol, sehr schwer in heißem Ligroin und Äther (SCH., Ж. 47, 661; *C.* 1916 I, 929).

1-β-Naphthyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{28}H_{19}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC\text{---}CO\text{---}CH \\ OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Krystalle (aus Alkohol). F: 243—245°; sehr leicht löslich in heißem Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in heißem Alkohol, fast unlöslich in heißem Ligroin und Äther (SCH., Ж. 47, 661; *C.* 1916 I, 929).

1-Oxy-4.6-dioxo-2-phenyl-5-[α-oximino-benzyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{18}H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot HC\text{---}CO\text{---}CH \\ OC\cdot N(OH)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von überschüssiger Hydroxylamin-Lösung auf Dehydrobenzoylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 287), 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin oder auf 4.6-Dioxo-1.2-diphenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydropyridin bei Zimmertemperatur (SCH., *B.* 45, 2342, 3779; Ж. 47, 665; *C.* 1916 I, 929). Aus der Verbindung $C_{32}H_{28}O_2N_4$ (Ergw. Bd. X, S. 427) oder der Verbindung $C_{26}H_{30}O_2N_4$ (Ergw. Bd. X, S. 428) beim Behandeln mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (SCH., *B.* 47, 690, 692; Ж. 47, 674). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 151—152°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Benzol und heißem Äther, sehr schwer in Ligroin und Wasser; leicht löslich in Kalilauge und Ammoniak. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine rote Färbung. — $Ag_2C_{18}H_{12}O_4N_2$.

1-Diphenylamino-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{30}H_{22}O_3N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC\text{---}CO\text{---}CH \\ OC\cdot N[N(C_6H_5)_2]\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Dehydrobenzoylessigsäure und N.N-Diphenyl-hydrazin in siedendem Alkohol (SCHÖTTLE, *B.* 47, 1550; Ж. 47, 662). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 160—161°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Äther, leicht in heißem Alkohol, schwer in heißem Ligroin.

1-Ureido-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{19}H_{15}O_4N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC\text{---}CO\text{---}CH \\ OC\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure mit Semicarbazid in Wasser (SCH., Ж. 47, 662; *C.* 1916 I, 929). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in heißem Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin; ziemlich leicht löslich in Kalilauge und Soda-Lösung. — Liefert beim Behandeln mit verd. Salzsäure Dehydrobenzoylessigsäure, mit konz. Salzsäure 2.6-Diphenyl-pyron-(4). Gibt bei Einw. von konzentrierter alkoholischer Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern das Lactam der 1-Amino-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3601). Reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin ebenso wie Dehydrobenzoylessigsäure (vgl. Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 288). — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine sehr schwache Färbung.

1-Anilino-4.6-dioxo-2-phenyl-5-[α-phenylhydrazono-benzyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{30}H_{24}O_2N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot HC\text{---}CO\text{---}CH \\ OC\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_{32}H_{28}O_2N_4$ (Ergw. Bd. X, S. 427) oder der Verbindung $C_{26}H_{36}O_2N_4$ (Ergw. Bd. X, S. 428) mit salzsaurem Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (SCH., *B.* 47, 691, 692; Ж. 47, 675). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 137—138°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Äther und heißem Alkohol, schwerer in heißem Ligroin, unlöslich in Wasser. Löst sich langsam in wäßr. Alkalilaugen; die Lösung in alkoh. Alkalilaugen ist rot.

2. ***3-Oxo-2-[acetyl-benzoyl-methylen]-indolin, 2-[Acetyl-benzoyl-methylen]-indoxyl*** $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C:C{<}{}^{CO\cdot CH_3}_{CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Isatin-α-anil und Benzoylaceton in Essigsäureanhydrid (HERZOG, JOLLES, *B.* 48, 1578). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181°. Schwer löslich in Alkalilaugen. — Gibt beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ eine gelbbraune Küpe, die an der Luft rot wird. — Löst sich in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe, die allmählich in Blaugrün, beim Erwärmen in Violett umschlägt.

8. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$.

Trioxo-Verbindungen $C_{17}H_9O_3N$.

1. ***2-[1.3-Dioxo-hydrindyliden-(2)]-indoxyl, [3-Oxo-inden-(2)]-[indol-(2)]-indigo*** $C_{17}H_9O_3N = C_6H_4<{CO \atop NH}>C:C<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 1.3-Dioxo-hydrinden und Isatin-α-anil in Xylol (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 61). — Braunviolette, bronzeglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Sublimiert unter geringer Zersetzung in Nadeln. Löslich in Eisessig mit blauroter Farbe, sehr schwer in niedrigsiedenden Lösungsmitteln; löslich in verdünnter kalter Kalilauge mit braungelber Farbe. Lichtabsorption einer Lösung: F., F. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Anthranilsäure und Indandion-(1.3)-aldehyd-(2). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die beim Erwärmen in Rotviolett übergeht.

2. ***2.3-Phthalyl-chinolon-(4)*** $C_{17}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-2.3-phthalyl-chinolin, S. 474.

CO CO
NH CO

9. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$.

2-Oxo-3.3-dibenzoyl-indolin, 3.3-Dibenzoyl-oxindol $C_{22}H_{15}O_3N = C_6H_4<{C(CO \cdot C_6H_5)_2 \atop NH}>CO$ bezw. desmotrope Form.

1.3.3-Tribenzoyl-oxindol $C_{29}H_{19}O_4N = C_6H_4<{C(CO \cdot C_6H_5)_2 \atop N(CO \cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* In geringer Menge aus Oxindol-natrium und Benzoylchlorid in Benzol bei 40° (HELLER, *B.* **49**, 2777). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 172—173°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Benzol, Aceton und Essigester mit blaßgelber Farbe. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

10. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_{21}H_{11}O_3N$.

1. ***2.3-Phthalyl-acridon, Anthrachinon-2.3(N)-1'.2'(N)-benzol-acridon,*** Anthrachinon-2.3-acridon $C_{21}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 3-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) in Toluol mit Phosphorpentachlorid und erhitzt das erhaltene Säurechlorid mit Nitrobenzol zum Sieden (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 563). — Gelbrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 440°. Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. — Färbt Baumwolle aus gelbbrauner Küpe braungelb.

CO CO
CO NH

2. ***3.4-Phthalyl-acridon, Anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon,*** Anthrachinon-2.1-acridon $C_{21}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-[2-Carboxy-anilino]-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf 100—110° (ULLMANN, *B.* **43**, 538; U., OCHSNER, *A.* **381**, 6). Aus 1-[2-Carbomethoxy-anilino]-anthrachinon beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder durch längeres Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ und verd. Natronlauge auf 40—50° bei nachfolgendem Einleiten von Luft (U., DOOTSON, *B.* **51**, 13). Aus dem (nicht näher beschriebenen) Chlorid des 1-[2-Carboxy-anilino]-anthrachinons beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol (U., D.R.P. 221853; *C.* **1910** I, 2039; *Frdl.* **10**, 703) oder beim Erhitzen mit Nitrobenzol (U., O.). Durch Erhitzen von 1-[2-Cyan-anilino]-anthrachinon mit 95%iger Schwefelsäure auf 120—130° (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 119). Aus 1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (U., BINCER, *B.* **49**, 748; vgl. a. BAYER & Co., D.R.P. 262469; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 687). Aus 1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid beim Erhitzen für sich auf 150—160°, beim Erhitzen

CO
NH
OC CO

in Trichlorbenzol auf 200°, beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge auf 70° und nachfolgenden Durchleiten von Luft (BASF, D.R.P. 237237; *C.* **1911** II, 736; *Frdl.* **10**, 710) oder beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol (BASF, D.R.P. 237236; *C.* **1911** II, 735; *Frdl.* **10**, 708). 3.4-Phthalyl-acridon entsteht bei mehrstündigem Kochen von 1-Chlor-anthrachinon mit Isatin, Natriumacetat und Cuprochlorid in Nitrobenzol (B. & Co., D.R.P. 236407; *C.* **1911** II, 324; *Frdl.* **10**, 632; vgl. a. B. & Co., D.R.P. 285771; *C.* **1915** II, 510; *Frdl.* **12**, 257). Aus N-α-Anthrachinonyl-isatin bei kurzem Kochen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol oder bei längerem Kochen mit sehr verd. Natronlauge (B. & Co., D. R. P. 286095; *C.* **1915** II, 568; *Frdl.* **12**, 471). — Violette Nadeln (aus Anilin oder Nitrobenzol). F: 381° (U., B.). Leicht löslich in siedendem Pyridin und siedendem Phenol, sehr schwer in siedendem Eisessig mit roter Farbe, in siedendem Nitrobenzol und siedendem Anilin mit violettroter Farbe, unlöslich in Ligroin, Alkohol, Äther und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (U., O.). — Liefert beim Erwärmen mit Sulfurylchlorid und Chlorjod in Nitrobenzol auf dem Wasserbad ein Trichlorderivat (S. 445) (BASF, D. R. P. 258561, 263078; *C.* **1913** I, 1557; II, 732; *Frdl.* **11**, 672, 674). Chlorierung mit Sulfurylchlorid in Chlorbenzol bei 100—120°: BASF, D. R. P. 258561; vgl. a. D. R. P. 253090, 254096; *C.* **1912** II, 1887; **1913** I, 86; *Frdl.* **11**, 673, 674. Gibt bei Behandlung mit Brom 7-Brom-3.4-phthalyl-acridon (S. 446) und ein nicht näher untersuchtes Dibrom-3.4-phthalyl-acridon (U., O., *A.* **381**, 8; AGFA, D. R. P. 233038; *C.* **1911** I, 1166; *Frdl.* **10**, 704). — Färbt Baumwolle aus blauvioletter Küpe bläulichrot (U., O.).

3.4-Phthalyl-acridon-anil-(9), 9-Phenylimino-3.4-phthalyl-acridan $C_{27}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2{<}{C(:N\cdot C_6H_5) \atop NH}{>}C_6H_4$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd und Anilin in Nitrobenzol bei Gegenwart von etwas Mercurisulfat (KALISCHER, MAYER, *B.* **49**, 1999). Man erhitzt 1 Mol 3.4-Phthalyl-acridon mit 1,5 Mol Phosphorpentachlorid und Nitrobenzol 1 Stunde auf 150° und setzt das Reaktionsprodukt mit überschüssigem Anilin um (K., M., *B.* **49**, 1999). Beim Erhitzen von 1 Mol 2-Amino-benzaldehyd-anil mit 1 Mol 1-Chlor-anthrachinon, 0,5 Mol wasserfreiem Natriumcarbonat und etwas Kupferpulver in Nitrobenzol (K., M., *B.* **49**, 1996, 2000). — Kupferglänzende Krystalle (aus Nitrobenzol). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure und Eisessig 3.4-Phthalyl-acridon. — Färbt aus rotvioletter Küpe Baumwolle blau.

3.4-Phthalyl-acridon-[anthrachinonyl-(1)-imid]-(9), 9-[Anthrachinonyl-(1)-imino]-3.4-phthalyl-acridan $C_{35}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2{<}{C(:N\cdot C_{14}H_7O_2) \atop NH}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol 1-Amino-anthrachinon mit 1 Mol 2-Chlor-benzaldehyd, 0,5 Mol wasserfreiem Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol auf 210° (KALISCHER, MAYER, *B.* **49**, 1997). Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd mit 1-Amino-anthrachinon und etwas Quecksilbersulfat in Nitrobenzol (K., M.). — Schwarzviolette Nadeln (aus Chlorbenzol). Schwer löslich in Chlorbenzol mit violetter Farbe. — Liefert beim Erhitzen 1-Amino-anthrachinon und die Verbindung $C_{42}H_{22}O_4N_2$ (s. u.). Gibt beim Kochen mit Eisessig + konz. Salzsäure 1-Amino-anthrachinon und 3.4-Phthalyl-acridon. — Färbt Baumwolle aus dunkelgrüner Küpe violett. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Verbindung $C_{42}H_{22}O_4N_2$. Zur Konstitution vgl. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1311. — *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit 2-Chlor-benzaldehyd, Kaliumacetat und Kupferchlorür in Naphthalin auf 225—230° (CASSELLA & Co., D.R.P. 280711; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 474; KALISCHER, MAYER, *B.* **49**, 2000). Beim Erhitzen von 9-[Anthrachinonyl-(1)-imino]-3.4-phthalyl-acridan (s. o.) (K., M., *B.* **49**, 1998). — Schwarzblaues Pulver (aus Chinolin). Sehr schwer löslich mit blaugrüner Farbe in Nitrobenzol, Anilin (C. & Co.) und konz. Schwefelsäure (C. & Co.; K., M.). — Färbt Baumwolle aus violettroter Küpe blaugrün (C. & Co.; K., M.).

3.4-Phthalyl-acridon-[anthrachinonyl-(2)-imid]-(9), 9-[Anthrachinonyl-(2)-imino]-3.4-phthalyl-acridan $C_{35}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2{<}{C(:N\cdot C_{14}H_7O_2) \atop NH}{>}C_6H_4$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd mit 2-Amino-anthrachinon und etwas Quecksilbersulfat in Nitrobenzol (KALISCHER, MAYER, *B.* **49**, 1999). — Aus Nitrobenzol umgelöst. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

2-Chlor-3.4-phthalyl-acridon, 4-Chlor-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{10}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 2-[4-Chlor-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid und Benzol und erwärmt das Reaktionsgemisch mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad oder kocht das entstandene Chlorid mit Nitrobenzol (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**,

22; vgl. a. U., *B.* **43**, 538). — Violette Nadeln (aus Pyridin). F: 267° (korr.); unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Toluol, schwer in siedendem Eisessig, löslich in siedendem Anilin und in 10 Tln. siedendem Pyridin mit roter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (U., B.). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfamid in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumacetat 4-p-Toluolsulfamino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon (U., B.); reagiert analog mit p-Toluidin und 1-Amino-anthrachinon (U., B.; U.). — Färbt aus kirschroter Küpe Baumwolle rotviolett (U., B.).

5 - Chlor - anthrachinon - 2.1(N) ; 1'.2'(N) - benzol - acridon - [5 - chlor - anthrachinonyl - (1) - imid] $C_{35}H_{16}O_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[5-Chlor-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd mit 5-Chlor-1-amino-anthrachinon und Quecksilbersulfat in Nitrobenzol (Mayer, Levis, *B.* **52**, 1650). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Nitrobenzol).

6 - Chlor - 3.4 - phthalyl - acridon, 4'- Chlor - anthrachinon - 2.1(N);1'.2'(N) - benzol - acridon $C_{21}H_{10}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [2.4-Dichlor-phenyl]-[1-chlor-anthrachinonyl-(2)]-keton mit p-Toluolsulfamid, Natriumacetat und Kupferoxyd in Nitrobenzol (BASF, D.R.P. 272297; *C.* **1914** I, 1387; *Frdl.* **11**, 669). Man setzt 4-Chlor-2-amino-benzoesäure mit 1-Chlor-anthrachinon um und behandelt die entstandene (nicht näher beschriebene) 4-Chlor-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit Chlorsulfonsäure bei 25° (Höchster Farbw., D.R.P. 245875; *C.* **1912** I, 1524; *Frdl.* **10**, 719). — Gelbrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich oder unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (H. F.). — Färbt Baumwolle aus rotvioletter Küpe gelbrot (H. F.).

7 - Chlor - 3.4 - phthalyl - acridon, 5' - Chlor - anthrachinon - 2.1(N);1'.2'(N) - benzol - acridon $C_{21}H_{10}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Anilino-2-methyl-anthrachinon beim Erhitzen mit Sulfurylchlorid und Trichlorbenzol auf 160—170° (BASF, D.R.P. 283724; *C.* **1915** I, 1103; *Frdl.* **12**, 474) oder beim Behandeln der Lösung in Trichlorbenzol mit Chlor bei 150—170° (BASF, D.R.P. 272296; *C.* **1914** I, 1473; *Frdl.* **11**, 668). Aus 1-o-Toluidino-anthrachinon beim Erhitzen mit Sulfurylchlorid in Trichlorbenzol auf 160—170° (BASF, D. R. P. 283724) oder beim Behandeln der Lösung in Trichlorbenzol mit Chlor bei 160—170° (BASF, D. R. P. 275671; *C.* **1914** II, 100; *Frdl.* **12**, 472). Man erhitzt 1-[4-Chlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid und Nitrobenzol auf 95—100°, versetzt das abgekühlte Reaktionsgemisch mit konz. Schwefelsäure und erhitzt weiter auf 95—100° (BASF, D. R. P. 248170; *C.* **1912** II, 216; *Frdl.* **11**, 666; vgl. a. BASF, D. R. P. 237236; *C.* **1911** II, 735; *Frdl.* **10**, 709; Bayer & Co., D. R. P. 262469; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 688). — Braunrote Blättchen. Löslich in Nitrobenzol mit blauroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (BASF, D. R. P. 272296). — Färbt Baumwolle aus violettbrauner Küpe bläulichrot (BASF, D. R. P. 272296).

x.x.x-Trichlor-3.4-phthalyl-acridon $C_{21}H_8O_3NCl_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Phthalyl-acridon mit Sulfurylchlorid und Chlorjod in Nitrobenzol auf dem Wasserbad (BASF, D.R.P. 258561, 263078; *C.* **1913** I, 1557; II, 732; *Frdl.* **11**, 672, 674). — Überführung in andere Küpenfarbstoffe durch Kochen mit Kupferoxyd und Natriumacetat in Nitrobenzol oder mit Kupferverbindungen und Dimethylanilin: BASF, D.R.P. 263078. — Färbt Baumwolle aus der Küpe rotviolett (BASF, D.R.P. 258561).

1 - Brom - 3.4 - phthalyl - acridon, 3 - Brom - anthrachinon - 2.1(N) - 1'.2'(N) - benzol - acridon $C_{21}H_{10}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 2-[3-Brom-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Toluol und erhitzt das entstandene Säurechlorid mit Nitrobenzol (Ullmann, Eiser, *B.* **49**, 2160). — Rotviolette Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 303°. Fast unlöslich in Ligroin, Äther und Alkohol, sehr schwer löslich in Toluol und Essigsäure mit rotvioletter Farbe, löslich in heißem Pyridin, leicht löslich in heißem Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Färbt aus violetter Küpe Baumwolle violett.

7-Brom-3.4-phthalyl-acridon, 5′-Brom-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{10}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Phthalyl-acridon mit Brom in Nitrobenzol (ULLMANN, OCHSNER, *A.* **381**, 8) bei Gegenwart einer geringen Menge Jod (AGFA, D. R. P. 233038; *C.* **1911** I, 1166; *Frdl.* **10**, 704; vgl. a. BASF, D. R. P. 253090; *C.* **1912** II, 1887; *Frdl.* **11**, 673). — Rote Nadeln. F: 339° (korr.); leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin mit weinroter Farbe, sehr schwer in siedendem Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe (U., O.). — Liefert beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon, Soda und Kupferpulver in Nitrobenzol 5′-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon (Syst. No. 3427) (AGFA, D. R. P. 236441; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 705); reagiert analog mit Benzamid (AGFA, D. R. P. 238978; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 707). — Sulfat. Rotgelb (BASF).

5.7-Dibrom-3.4-phthalyl-acridon, 3′.5′-Dibrom-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{21}H_9O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäuremethylester mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge und Einleiten von Luft in das Reaktionsgemisch (BASF, D. R. P. 246966; *C.* **1912** I, 1937; *Frdl.* **10**, 725). — Blaurote Nadeln (aus hochsiedenden Lösungsmitteln). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe rot.

1.x-Dibrom-3.4-phthalyl-acridon, 3.x-Dibrom-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{21}H_9O_3NBr_2$. *B.* Beim Kochen von 1-Brom-3.4-phthalyl-acridon mit Brom in Nitrobenzol (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2161). — Violettrote Nadeln. F: 298°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

7-Nitro-3.4-phthalyl-acridon, 5′-Nitro-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Phthalyl-acridon mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° (AGFA, D. R. P. 238977; *C.* **1911** II, 1286; *Frdl.* **10**, 706). — Orangegelbe Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid in Wasser bei 90—100° 7-Amino-3.4-phthalyl-acridon.

3. ***1.2-Phthalyl-acridon, Anthrachinon-1.2(N); 1′.2′(N)-benzol-acridon***, Anthrachinon-1.2-acridon $C_{21}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[2-Carboxy-anilino]-anthrachinon beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Benzol und Erwärmen des Reaktionsgemischs mit Aluminiumchlorid (ULLMANN, SONE, *A.* **380**, 340; U., *B.* **43**, 538). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich zu etwa 0,8% in siedendem Pyridin und siedendem Nitrobenzol; leicht löslich in alkoh. Natronlauge mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe (U., S.). — Beim Kochen mit Hydrazinhydrat und Pyridin entsteht das Azin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3887) (U., S.).

7-Chlor-1.2-phthalyl-acridon, 5′-Chlor-anthrachinon-1.2(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{10}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Chlor-anilino]-1-cyan-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf 120—140° (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 118). — Orangebraunes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). — Färbt Baumwolle aus roter Küpe schwach gelborange.

2. Trioxo-Verbindungen $C_{22}H_{13}O_3N$.

1. ***1.9 (oder 1.10)-Dioxo-2-[3-oxo-indolinyliden-(2)]-1.2.9.10-tetrahydro-anthracen*** $C_{22}H_{13}O_3N$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 1 (oder 4)-Oxy-anthranol-(9) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 577) mit Isatin-α-anil und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 242053; *C.* **1912** I, 305; *Frdl.* **10**, 532). — Dunkelblaues krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, löslich in Xylol, Phenol und Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe; färbt aus gelber Küpe blau (H. F.). — Findet unter dem Namen Algolblau 3 GN (früher Helindonblau 3 GN) Verwendung als Farbstoff (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1331).

1.9 (oder 1.10)-Dioxo-2-[5.7-dibrom-3-oxo-indolinyliden-(2)]-1.2.9.10-tetrahydro-anthracen $C_{22}H_{11}O_3NBr_2$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 1(oder 4)-Oxy-anthranol-(9) mit 5.7-Dibrom-isatinchlorid in Benzol (Höchster Farbw., D. R. P. 242053; *C.* **1912** I,

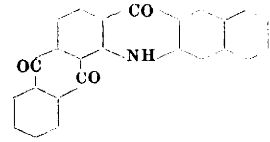
I. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot CO\cdot C:C<\begin{smallmatrix}CO\\NH\end{smallmatrix}>C_6H_2Br_2\\CH_2\cdot C\cdot CH:CH\end{smallmatrix}$ II. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C\cdot CO\cdot C:C<\begin{smallmatrix}CO\\NH\end{smallmatrix}>C_6H_2Br_2\\CO\cdot C\cdot CH:CH\end{smallmatrix}$

305; *Frdl.* **10**, 532). — Dunkelblau, krystallinisch. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, löslich in Xylol, Phenol und Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot. — Färbt aus gelber Küpe blau.

2. ***7-Methyl-3.4-phthalyl-acridon, 5'-Methyl-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon*** $C_{22}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 1-p-Toluidino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid und Benzol auf 60°, versetzt das Reaktionsgemisch mit Aluminiumchlorid und erwärmt kurze Zeit auf 50° (BASF, D. R. P. 237236; *C.* **1911** II, 735; *Frdl.* **10**, 708). Beim Erhitzen von 1-α-Anthrachinonyl-5-methyl-isatin mit konz. Schwefelsäure auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 286095; *C.* **1915** II, 568; *Frdl.* **12**, 471). — Metallisch glänzende violette Krystalle (aus Nitrobenzol oder Chinolin). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichrot bis bräunlichrot (BASF). — Färbt Baumwolle aus bläulichroter Küpe violett (BASF).

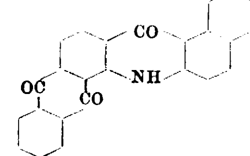
11. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_3N$.

Trioxo-Verbindungen $C_{25}H_{13}O_3N$.



1. ***5.6-Phthalyl-2.3-benzo-acridon, Anthrachinon-2.1(N); 2'.3'(N)-naphthalin-acridon*** $C_{25}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erwärmen von 3-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-naphthoesäure-(2)-methylester mit $Na_2S_2O_4$ und verd. Natronlauge unter Luftausschluß auf 40—50° und nachfolgendem Durchleiten von Luft durch das Reaktionsgemisch (ULLMANN, DOOTSON, *B.* **51**, 24). — Dunkelviolette Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: ca. 360°. Spurenweise löslich in Eisessig und Toluol mit violetter Farbe, sehr schwer löslich in Nitrobenzol und Pyridin mit blauvioletter Farbe, unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln. — Färbt Baumwolle aus grüner Küpe blauviolett.

2. ***6.7-Phthalyl-1.2-benzo-acridon, Anthrachinon-2.3(N); 1'.2'(N)-naphthalin-acridon*** $C_{25}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-β-Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid in Toluol und Kochen des entstandenen Chlorids mit Nitrobenzol (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 564). — Gelblichrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in heißem Alkohol, Toluol und Eisessig, schwer löslich in Pyridin, löslich in Nitrobenzol mit roter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Färbt aus grüngelber Küpe Baumwolle orangegelb.



3. ***5.6-Phthalyl-1.2-benzo-acridon, Anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-naphthalin-acridon*** $C_{25}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1-β-Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) in Nitrobenzol mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid auf 100—120° (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 749). Aus 1-β-Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid beim Erhitzen auf 120°, beim Kochen mit Xylol (BASF, D. R. P. 237237; *C.* **1911** II, 736; *Frdl.* **10**, 710) oder beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 40—50° (BASF, D. R. P. 237236; *C.* **1911** II, 735; *Frdl.* **10**, 708). Aus 1-[β-Naphthyl-acetyl-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen auf 180—185°, beim Kochen mit Trichlorbenzol oder beim Erwärmen der Lösung in Nitrobenzol mit konz. Schwefelsäure auf 90—95° (BASF, D. R. P. 248170; *C.* **1912** II, 216; *Frdl.* **11**, 666). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 405°; ziemlich schwer löslich in Nitrobenzol und Anilin, sehr schwer in Pyridin, unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (U., B.). — Färbt aus violettroter Küpe die Faser rot (U., B.). — Überführung in halogenhaltige Küpenfarbstoffe: BASF, D. R. P. 242063; *C.* **1912** I, 302; *Frdl.* **10**, 715. — Findet als Farbstoff Verwendung unter dem Namen Indanthrenrot RK (vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1258).

12. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-43}O_3N$.

5-Methyl-1.8(CO)-benzoylen-[anthrachinono-2'.1':3.4-isochinolin], 5-Methyl-3.4-phthalyl-8(CO).9-benzoylen-phenanthridin $C_{29}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Chlor-2-benzalamino-anthrachinon mit 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon und Kupferpulver in Naphthalin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* 51, 446; vgl. a. SCH., D. R. P. 307399; *C.* 1918 II, 495; *Frdl.* 13, 418). — Goldgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 450°. Schwer löslich in heißem Pyridin, leichter in Anilin und Chinolin; löslich in ca. 1000 Tln. kaltem und ca. 50 Tln. siedendem Nitrobenzol; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Liefert beim Erhitzen auf 360—380°, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Oxydieren mit Luft oder Salpetersäure Pyranthridon (S. 432). Gibt in Wasserstoff-Atmosphäre beim Erwärmen mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung auf 30—40° eine rote Küpe, die 9'.10'-Dioxy-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-[anthraceno-2'.1':3.4-isochinolin] enthält, beim Erhitzen mit $Na_2S_2O_4$ und überschüssiger Natronlauge auf höhere Temperatur eine violettblaue Küpe, die 9'.10'-Dioxy-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-[anthraceno-2'.1':3.4-isochinolin] enthält; beide Reduktionsprodukte werden als Bis-[4-brom-benzoate] (S. 475, 476) isoliert. An der Luft geht die violettblaue Küpe rasch in die rote über, während diese den Farbstoff langsamer regeneriert; aus beiden Küpen wird Baumwolle gelb gefärbt.

D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$.

2.4.5-Trioxo-3-acetyl-pyrrolidin $C_6H_5O_4N$ = $\begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Methyl-2.4.5-trioxo-3-acetyl-pyrrolidin $C_7H_7O_4N$ = $\begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von neutralem Kaliumoxalat auf die Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Methyl-isoxazols in Wasser bei Zimmertemperatur erst bei 0°, schließlich bei 50° (MUMM, BERGELL, *B.* 45, 3153; M., *A.* 411, 248). — Prismen (aus Benzol). F: 120° bis 124°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei kurzem Kochen mit wenig Wasser Mellitsäure-tris-methylimid (Syst. No. 3889). — Gibt mit Ferrichlorid eine schwache Rotfärbung. — $KC_7H_6O_4N$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$.

2.4.5-Trioxo-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{11}H_7O_4N$ = $\begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$.

1-Methyl-2.4.5-trioxo-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{12}H_9O_4N$ = $\begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von neutralem Kaliumoxalat auf die Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols in Wasser in der Kälte (MUMM, BERGELL, *B.* 45, 3152). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107°. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung. — $KC_{12}H_8O_4N + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. — **Verbindung mit Phenylhydrazin** $C_{12}H_9O_4N + C_6H_8N_2$. *B.* Aus den Komponenten in 50%iger Essigsäure bei Zimmertemperatur (M., B.). Krystalle (aus Alkohol). F: 143° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. Geht beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure in das Monophenylhydrazon (s. u.) über. Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

Monophenylhydrazon $C_{18}H_{15}O_3N_3$ = $CH_3\cdot NC_{11}H_6O_3:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Prismen. F: 165° (M., B., *B.* 45, 3153).

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$.

2.5-Dimethyl-3.4-dichinonyl-pyrrol $C_{16}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4 Mol Chinon und 1Mol 2.5-Dimethyl-pyrrol in Alkohol bei 30° (Möhlau, Redlich, *B.* **44**, 3615). — Schwarzes Krystallpulver (aus wäßr. Pyridin). Sehr leicht löslich in Pyridin und Eisessig, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{16}H_7O_4N$.

1. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-imid*** $C_{16}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid auf 150—160° oder mit Harnstoff auf 140—180° (Willgerodt, Maffezzoli, *J. pr.* [2] **82**, 209). — Braune Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht unterhalb 360°. Leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin, löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge bei 40—50° Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-monoamid, bei Siedetemperatur Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3). — Kaliumverbindung. *B.* Aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-imid und Kaliumhydroxyd in Amylalkohol oder in Pyridin + Alkohol (W., M., *J. pr.* [2] **82**, 218). Graubraunes Pulver. Wird durch Wasser bei 40—50° in das Kaliumsalz des Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-monoamids übergeführt.

N-Carbäthoxymethyl-anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-imid $C_{20}H_{13}O_6N = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-imids mit Chloressigsäureäthylester auf 150—160° (Willgerodt, Maffezzoli, *J. pr.* [2] **82**, 218). — Blättchen (aus Eisessig). F: 241—242°. Sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge auf 40—50° Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-mono-carboxymethylamid.

2. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2)-imid*** $C_{16}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid beim Behandeln mit gasförmigem Ammoniak bei 225—230° oder beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 250° (Scholl, Schwinger, *B.* **44**, 2998). — Gelbe, sublimierbare Nadeln (aus Eisessig). F: 293° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Pyridin, löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in siedender verdünnter Natronlauge; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Verhalten gegen $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung: Sch., Sch.

5. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_4N$.

2.3-Dichinonyl-pyrrocolin, 2.3-Dichinonyl-indolizin, „2.3-Dichinonyl-pyrindol" $C_{20}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4 Mol Chinon und 1 Mol Pyrrocolin (S. 120) in Alkohol bei Zimmertemperatur (Scholtz, Fraude, *B.* **46**, 1080). — Tiefblaue Krystalle (aus wäßr. Pyridin). Schmilzt nicht bis 350°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Pyridin.

6. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_4N$.

2-Methyl-5-phenyl-3.4-dichinonyl-pyrrol $C_{23}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4 Mol Chinon mit 1 Mol 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol in Alkohol (Möhlau, Redlich, *B.* **44**, 3615). — Braunschwarze Flocken (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen.

ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Pyridin, löslich in warmem Alkohol und Aceton mit dunkelrotvioletter Farbe, unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrotviolett.

7. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-43}O_4N$.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{28}H_{13}O_4N$.

1. ***2.3; 6.7-Diphthalyl-carbazol*** $C_{28}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1252). — Goldgelbe Nadeln (aus Chinolin). Zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur langsam, ist bei 450° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln, am besten in Pyridin und Chinolin. In konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich. — Gibt mit $Na_2S_2O_4$ eine dunkelbraune Küpe.

9-Methyl-2.3; 6.7-diphthalyl-carbazol $C_{29}H_{15}O_4N$ = $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{\lt}\!\!\!{}_{N(CH_3)}\!\!\!{\gt}C_6H_2{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 9-Methyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol mit konz. Schwefelsäure auf 105° (EHRENREICH, *M.* **32**, 1113). — Rötlichgelbe Tafeln (aus Chinolin). Schmilzt nicht bis 400°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Die blauviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Versetzen mit Salpetersäure orange.

9-Äthyl-2.3; 6.7-diphthalyl-carbazol $C_{30}H_{17}O_4N$ = $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{\lt}\!\!\!{}_{N(C_2H_5)}\!\!\!{\gt}C_6H_2{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 9-Äthyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol mit konz. Schwefelsäure auf ca. 100° (COPISAROW, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 885; CASSELLA & Co., D. R. P. 261495; *C.* **1913** II, 396; *Frdl.* **11**, 621). — Gelblichgraue Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300° (Co., W.). Löslich in Nitrobenzol und Pyridin, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (Co., W.; CA. & Co.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (Co., W.; CA. & Co.). — Färbt aus brauner Küpe Baumwolle gelb (CA. & Co.).

2. ***1.2; 7.8-Diphthalyl-carbazol*** $C_{28}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin mit Aluminiumchlorid auf 220° und behandelt den entstandenen Küpenfarbstoff mit Natriumhypochlorit-Lösung bei 80° (Höchster Farbw., D. R. P. 240080, 251021, 267833; *C.* **1911** II, 1623; **1912** II, 1245; **1914** I, 91; *Frdl.* **10**, 639; **11**, 616, 619). Aus [Anthrachinonyl-(1)]-[2-brom-anthrachinonyl-(1)]-amin beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 250° oder beim Kochen mit Kaliumacetat, Cuprojodid und Naphthalin (H. F., D. R. P. 267522; *C.* **1914** I, 90; *Frdl.* **11**, 620). Aus 1.1'-Diamino-dianthrachinonyl-(2.2') beim Kochen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 300—360° (H. F., D. R. P. 267833; *C.* **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 619). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Chinolin). Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter teilweiser Sublimation; sehr schwer löslich in heißen indifferenten Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe (H. F., D. R. P. 251021). — Färbt Baumwolle aus roter Küpe gelb (H. F., D. R. P. 251021).

8. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-45}O_4N$.

1.2; 7.8-Diphthalyl-acridin $C_{29}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [Dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':7.8-acridin] mit Chromtrioxyd und Eisessig (ULLMANN, ÜRMÉNYI, *B.* **45**, 2268). — Metallisch glänzende, orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 440°. Sehr schwer löslich in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin, sonst unlöslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die Lösung in heißem Nitrobenzol wird bei Zusatz von Überchlorsäure, Pikrinsäure oder Dimethylsulfat rot. — Die blaue Küpe färbt Baumwolle rot.

E. Pentaoxo-Verbindungen.

1. Pentaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-39}O_5N$.

Pentaoxo-Verbindungen $C_{25}H_{11}O_5N$.

1. ***1.2-Dioxo-5.6-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridon*** $C_{25}H_{11}O_5N$, Formel I, ist desmotrop mit 9-Oxy-1.2-dioxo-5.6-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridin, S. 482.

2. ***1.2-Dioxo-7.8-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridon*** $C_{25}H_{11}O_5N$, Formel II, ist desmotrop mit 9-Oxy-1.2-dioxo-7.8-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridin, S. 482.

2. Pentaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-45}O_5N$.

1. Pentaoxo-Verbindungen $C_{29}H_{13}O_5N$.

1. ***2.3; 5.6-Diphthalyl-acridon, 2.1(N); 2′.3′(N)-Dianthrachinon-acridon*** $C_{29}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester mit konz. Schwefelsäure auf 150° (Ullmann, Dasgupta, *B.* **47**, 565). — Rotbraune Nadeln (aus konz. Schwefelsäure). Schmilzt nicht bis 440°. Schwer löslich in Nitrobenzol und Pyridin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Färbt aus violettbrauner Küpe Baumwolle orange.

2. ***1.2; 6.7-Diphthalyl-acridon, 1.2(N); 2′.3′(N)-Dianthrachinon-acridon*** $C_{29}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [Anthrachinonyl-(2)]-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-amin mit konzentrierter Schwefelsäure auf 160—170° (Schaarschmidt, *A.* **405**, 123; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Braungelbes Pulver. Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe orangegelb.

3. ***3.4; 5.6-Diphthalyl-acridon, 2.1(N); 2′.1′(N)-Dianthrachinon-acridon*** $C_{29}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 268219; *C.* **1914** I, 203; *Frdl.* **11**, 665). Entsteht nach Eckert, Halla (*M.* **35**, 761) auch beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 1-Chlor-anthrachinon, Cuprochlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol; über den Verlauf dieser Reaktion vgl. jedoch Schaarschmidt, *A.* **405**, 100; *B.* **50**, 164; BASF.

3.4; 5.6-Diphthalyl-acridon-[anthrachinonyl-(1)-imid], 9-[Anthrachinonyl-(1)-imino]-3.4; 5.6-diphthalyl-acridan $C_{43}H_{20}O_6N_2$ =

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}{}^{C(:N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4)}_{NH}{>}C_6H_2{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4.$$

B. Beim Kochen von 1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-aldehyd-(2) mit 1-Amino-anthrachinon und Mercurisulfat in Nitrobenzol (F. Mayer, Levis, *B.* **52**, 1652). — Violette Krystalle (aus Nitrobenzol).

4. ***1.2;5.6-Diphthalyl-acridon, 1.2(N); 2′.1′(N)-Dianthrachinon-acridon*** $C_{29}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel *(S. 573)*. *B.* Beim Erhitzen von [Anthrachinonyl-(1)]-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-amin mit konz. Schwefelsäure auf ca. 160° (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 121; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; ***Frdl.*** **11**, 670). — Dunkelrote Krystalle (aus Nitrobenzol).

2. 4-Methyl-1.2;5.6-diphthalyl-acridon, 3-Methyl-1.2(N); 2′.1′(N)-dianthrachinon-acridon $C_{30}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3′-[2-Carboxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-4′-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 705) mit konz. Schwefelsäure erst auf dem Wasserbad, dann auf 170° (BASF, D. R. P. 237546; *C.* **1911** II, 736; ***Frdl.*** **10**, 711). — Rötlichbraunes Pulver. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die violette Küpe färbt Baumwolle orangerot (BASF, D. R. P. 237546). — Überführung in einen grauen Küpenfarbstoff: BASF, D. R. P. 248582; *C.* **1912** II, 302; ***Frdl.*** **11**, 676.

F. Oxy-oxo-Verbindungen.

1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$.

1. 3-Oxy-2-oxo-pyrrolidin, 3-Oxy-pyrrolidon-(2) $C_4H_7O_2N$ =
H_2C——$CH\cdot OH$
$H_2C\cdot NH\cdot CO$
. *B.* Aus α-Oxy-γ-amino-buttersäure beim Erhitzen auf 210° oder beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff (E. FISCHER, GÖDDERTZ, *B.* **43**, 3277, 3278). — Blättchen (aus Essigester). F: 85° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in Äther. — Gibt mit Quecksilberoxyd in siedendem Wasser eine krystallinische Quecksilberverbindung.

2. 2-Oxy-5-oxo-2.4.4-trimethyl-pyrrolidin, 2-Oxy-2.4.4-trimethyl-pyrrolidon-(5) bezw. α.α-Dimethyl-lävulinsäure-amid, Mesitonsäureamid
$C_7H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2C$——CH_2
$OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot OH$
bezw. $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.4.4-Trimethyl-pyrrolidon-(5) mit 4%iger wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung bei 50° (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 1090). — Krystalle (aus Wasser). F: 165°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 110° α.α-Dimethyl-lävulinsäure.

3. 2-Oxy-6-oxo-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidin, 2-Oxy-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidon-(6) bezw. β-Isopropyl-γ-acetyl-n-valeriansäure-amid $C_{10}H_{19}O_2N$ = $H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CH_3$
OC——NH——$C(OH)\cdot CH_3$
bezw. $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$, „Oxy-β-thujamenthonisoxim". Die im *Hptw.* *(S. 575)* unter der gleichen Formel aufgeführte Verbindung ist als Oxy-α-thujamenthonisoxim zu bezeichnen (WALLACH, *A.* **408**, 163). — *B.* Aus β-Thujamenthonisoxim (S. 275) bei der Oxydation mit 1%iger Permanganat-Lösung (WALLACH, *A.* **408**, 172). — F: 148—149°.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

3-Oxy-5-oxo-2.2-dimethyl-Δ^3-pyrrolin, 3-Oxy-2.2-dimethyl-Δ^3-pyrrolon-(5) (γ.γ-Dimethyl-tetramsäure) $C_6H_9O_2N$ = HC═══$C\cdot OH$
$OC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$
ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin, S. 332.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3-methoxy-2.2-dimethyl-Δ^3-pyrrolon-(5)
$C_{16}H_{17}O_5N$ = $CH_3\cdot O\cdot C\cdot C(CH_3)_2$
HC——CO
$>N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin (S. 332) und methylalkoholischer Salzsäure GABRIEL, *B.* **46**, 1333). — Krystalle (aus Methanol). F: 103—104°. Unlöslich in Alkalilaugen und Ammoniak. — Gibt mit Brom in Chloroform ein Monobromderivat $C_{16}H_{16}O_5NBr$ (Nadeln aus Methanol; F: 140°).

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3-acetoxy-2.2-dimethyl-Δ^3-pyrrolon-(5) $C_{17}H_{17}O_6N = \frac{CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot C(CH_3)_2}{HC\text{——}CO}>N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin (S. 332) mit Acetanhydrid (GABRIEL, *B.* **46**, 1334). — Krystalle (aus Methanol). F: 119—120°.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_5O_2N$.

1. ***4-Oxy-2-oxo-1.2-dihydro-pyridin, 4-Oxy-pyridon-(2)*** $C_5H_5O_2N = \frac{HC:C(OH)\cdot CH}{OC\text{—}NH\text{—}CH}$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxy-pyridin.

1-Methyl-4-methoxy-pyridon-(2) $C_7H_9O_2N = \frac{HC:C(O\cdot CH_3)\cdot CH}{OC\text{—}N(CH_3)\text{—}CH}$. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, TSCHELNITZ, *M.* **42** [1921], 256. — *B.* Aus Ricinin (Syst. No. 3371) beim Kochen mit 57%iger Schwefelsäure (WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, *Ar.* **255**, 529, 532). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 55—57°, wasserfrei bei 112—114°; sublimierbar; leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther (W., K., W.). Reagiert neutral (W., K., W.). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub tritt Pyridingeruch auf (W., K., W.). Entfärbt neutrale Permanganat-Lösung (W., K., W.). Gibt mit Brom in wäßr. Lösung ein Additionsprodukt (gelbliches Krystallpulver aus Chloroform; F: 95°; leicht löslich in Alkohol) (W., K., W.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (W., K., W.). Verhalten gegen Alkaloid-Reagenzien: W., K., W. — $2C_7H_9O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Nadeln und Plättchen (aus Wasser). F: 129° bis 131° (W., K., W.). — Chloroplatinat. F: 198—199° (W., K., W.).

2. ***3-Oxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin, 3-Oxy-pyridon-(4)*** $C_5H_5O_2N = \frac{HC\cdot CO\cdot C\cdot OH}{HC\cdot NH\cdot CH}$ ist desmotrop mit 3.4-Dioxy-pyridin.

1-Äthyl-3-acetoxy-pyridon-(4), Acetyläthylpyromekonaminsäure $C_9H_{11}O_3N = \frac{HC\text{——}CO\text{——}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}{HC\cdot N(C_2H_5)\cdot CH}$ *(S. 577).*

S. 577, Z. 16 v. u. statt „(Syst. No. 3371)" lies „(Bd. XXII, S. 329)".

1-Oxy-3-äthoxy-pyridon-(4) $C_7H_9O_3N = \frac{HC\text{—}CO\text{—}C\cdot O\cdot C_2H_5}{HC\cdot N(OH)\cdot CH}$. *B.* Aus 1-Oxy-5-äthoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3371) beim Erhitzen auf 190° (PERATONER, TAMBURELLO, *G.* **41** II, 673). — Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 156°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine braunrote Färbung.

2. 4-Oxy-6-oxo-2-methyl-1.6-dihydro-pyridin, 4-Oxy-2-methyl-pyridon-(6) $C_6H_7O_2N = \frac{HC:C(OH)\cdot CH}{OC\text{—}NH\text{—}C\cdot CH_3}$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin.

1-Phenyl-4-oxy-2-methyl-pyridon-(6) $C_{12}H_{11}O_2N = \frac{HC{=}C(OH)\text{—}CH}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, S. 338.

1-Phenyl-4-acetoxy-2-methyl-pyridon-(6) $C_{14}H_{13}O_3N = \frac{HC:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH}{OC\text{——}N(C_6H_5)\text{——}C\cdot CH_3}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin und Acetanhydrid beim Eindampfen auf dem Wasserbad (ZONEW, PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. **45**, 1097; *C.* **1914 I**, 676). — Nadeln. F: 146—147°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol und heißem Wasser. — Wird beim Behandeln mit Säuren oder bei längerem Kochen mit Wasser in 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin und Essigsäure gespalten.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. ***3-Oxy-2-oxo-indolin, Dioxindol*** $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 578)*. Die in der Formel angegebene Bezifferung gilt für die von „Dioxindol" abgeleiteten Namen. — *B.* Durch Reduktion von Isatin mit $Na_2S_2O_4$ in Soda-Lösung (KALB, *B.* **44**, 1464) oder in siedendem Wasser (MARSCHALK, *B.* **45**, 583). Bei der Einw. von verd. Alkalilaugen auf Dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester und auf Dioxindol-carbonsäure-(3)-[2-carboxy-anilid] in Wasserstoff-Atmosphäre (K., *B.* **44**, 1462, 1463). — Schwer löslich in Benzol (M.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in kalter wäßrig-alkoholischer Natriumdicarbonat-Lösung Oxindol (M.). Verhalten gegen Alkalien: M., *B.* **45**, 583 Anm. 2; HELLER, *B.* **49**, 2775; HANTZSCH, *B.* **54** [1921], 1265. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos (M.).

4, 5, 6, 7, 1 NH, 2 CO, 3 CH·OH

N-Methyl-dioxindol $C_9H_9O_2N = C_6H_4<{CH(OH) \atop N(CH_3)}>CO$ *(S. 579)*. *B.* Durch Reduktion von N-Methyl-isatin mit $Na_2S_2O_4$ in wäßr. Lösung (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 78). Durch Erwärmen von 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (M.; vgl. GUYOT, M., *C. r.* **156**, 1627). — F: 147° (M.).

N-Äthyl-dioxindol $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4<{CH(OH) \atop N(C_2H_5)}>CO$ *(S. 579)*. *B.* Durch Erwärmen von 1-Äthyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 80; vgl. GUYOT, M., *C. r.* **156**, 1627). — F: 156°. Löslich in Benzol, Äther und siedendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — Gibt die Indophenin-Reaktion.

1-Methyl-5-brom-dioxindol $C_9H_8O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit 2%iger Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 78). — Krystalle (aus Benzol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, Benzol und Wasser. — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft rasch. — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Thiophen auf dem Wasserbad eine violette Färbung.

Br· CH·OH, CO, N, CH_3

N-Methyl-O-acetyl-5-brom-dioxindol $C_{11}H_{10}O_3NBr = C_6H_3Br<{CH(O\cdot CO\cdot CH_3) \atop N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus 1-Methyl-5-brom-dioxindol und siedendem Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 79). — Nadeln (aus Äther). F: 115°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin bezw. 3-Benzoyloxy-2-mercapto-indolenin-1-oxyd $C_{15}H_{11}O_3NS = C_6H_4<{CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5) \atop N(OH)}>CS$ bezw. $C_6H_4<{CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5) \atop N(:O)}\geqq C\cdot SH$. Zur Konstitution vgl. ALBERT, *A.* **416**, 241, 242. — *B.* Aus 2-Hydroxylamino-α-benzoyloxy-phenylthioessigsäureamid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 19) beim Schütteln mit verd. Salzsäure (A., *B.* **48**, 479). — Nadeln mit $1CH_3\cdot OH$ (aus Methanol). Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder Calciumchlorid bei 97—98°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge Indigo und die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3599) (A., *B.* **48**, 476, 480). Liefert beim Erwärmen mit einer wäßr. Lösung von Natriumsulfid und Natriumdicarbonat Indirubin (Syst. No. 3599) (A., *B.* **48**, 482). Gibt beim Verreiben mit Wasser und Acetanhydrid 1-Acetoxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin (S. 456) (A., *B.* **48**, 480). Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig die Verbindung $C_{21}H_{19}O_3N_3S$ (s. u.) (A., *A.* **416**, 260).

C=C<CO—, NH—; CS, N, OH

Verbindung $C_{21}H_{19}O_3N_3S$, vielleicht $C_6H_4<{CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5) \atop NH(OH)(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}>CS$ bezw. $C_6H_4<{CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5) \atop N(OH)(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}\geqq C\cdot SH$ (?). *B.* Aus 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin und Phenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig (ALBERT, *A.* **416**, 260). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 123—126° (Zers.; Bad auf 110° vorgewärmt). — Geht beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge in N.N'-Bis-phenylhydrazino-indigo (Syst. No. 3599) über.

Verbindung $C_{25}H_{21}O_3N_3S$, vielleicht $C_6H_4<{CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5) \atop NH(OH)(NH\cdot NH\cdot C_{10}H_7)}>CS$ bezw. $C_6H_4<{CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5) \atop N(OH)(NH\cdot NH\cdot C_{10}H_7)}\geqq C\cdot SH$ (?). *B.* Aus 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin und β-Naphthylhydrazin in Alkohol (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 537). — Nadeln (aus Benzol).

F: 120—122°. — Gibt beim Schütteln mit verd. Natronlauge N.N'-Bis-[β-naphthylhydrazino]-indigo (Syst. No. 3599).

1 - Acetoxy - 3 - benzoyloxy - 2 - thion - indolin $C_{17}H_{13}O_4NS$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\\N(O\cdot CO\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CS$. *B.* Aus 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin durch Verreiben mit Wasser und Acetanhydrid (ALBERT, *B.* **48**, 480). — Tafeln (aus Methanol oder Eisessig). F: 106—108° (Zers.).

2. ***3 - Oxy - 1 - oxo - isoindolin, 3 - Oxy - phthalimidin*** $C_8H_7O_2N$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(OH)\\CO\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Bei der Reduktion von Phthalimid mit Zinkstaub und Natronlauge in der Kälte (REISSERT, *B.* **46**, 1488; KALLE & Co., D. R. P. 267596; *C.* **1914** I, 199; *Frdl.* **11**, 196). — Nadeln (aus Wasser). F: 171—172° bei sehr langsamem Erhitzen; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Benzol (R.; K. & Co.). Leicht löslich in Natronlauge; durch Kohlendioxyd fällbar (R.; K. & Co.). — Geht beim Kochen mit Eisessig in 1-Oxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyl-(1.1')(?) (Syst. No. 3367) über (R.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_9O_2N$.

1. ***3-Oxy-2-oxo-3-methyl-indolin, 3-Methyl-dioxindol*** $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und Methylmagnesiumjodid in Äther (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **32**, 911). — Krystalle (aus Wasser). F: 160°.

[Formel: C_6H_4-Ring mit C(CH₃)·OH, NH, CO]

1.3-Dimethyl-dioxindol-methyläther $C_{11}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)(O\cdot CH_3)\\N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus 3-Methyl-dioxindol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (K., O., *M.* **32**, 912). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 78,5°.

O.N-Diacetyl-3-methyl-dioxindol $C_{13}H_{13}O_4N$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\\N(CO\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus 3-Methyl-dioxindol und Acetanhydrid bei 145° (K., O., *M.* **32**, 913). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125°.

5-Brom-3-methyl-dioxindol $C_9H_8O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 3-Methyl-dioxindol und Brom in wäßr. Lösung (K., O., *M.* **32**, 913). Aus 5-Brom-isatin und Methylmagnesiumjodid (K., O., *M.* **32**, 915). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 258° unter Rotbraunfärbung. Unlöslich in Wasser.

[Formel: Br·C_6H_3-Ring mit C(CH₃)·OH, NH, CO]

5 - Brom - 1.3 - dimethyl - dioxindol - methyläther $C_{11}H_{12}O_2NBr$ = $C_6H_3Br<\begin{smallmatrix}C(CH_3)(O\cdot CH_3)\\N(CH_3)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus 5-Brom-3-methyl-dioxindol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (K., O., *M.* **32**, 915). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 142°.

2. ***3 - Oxy - 2 - oxo - 5 - methyl - indolin, 5-Methyl-dioxindol*** $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 71; vgl. GUYOT, M., *C. r.* **156**, 1627). — Krystalle. F: 210°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol in der Wärme, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Äther und Benzol. — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft unter Bildung von 5-Methyl-isatinsäure (M., *A. ch.* [9] **11**, 72). Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin 5-Methyl-isatin-phenylhydrazon-(3) (M., *C. r.* **168**, 690). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Thiophen tiefblau (M., *A. ch.* [9] **11**, 72).

[Formel: CH₃·C_6H_3-Ring mit CH·OH, NH, CO]

3. ***1 - Oxy - 3 - oxo - 1 - methyl - isoindolin, 3-Oxy-3-methyl-phthalimidin*** $C_9H_9O_2N$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(CH_3)(OH)\end{smallmatrix}>NH$.

2 - o - Tolyl - 1 - oxy - 3 - oxo - 1 - methyl - isoindolin, 2 - o - Tolyl - 3 - oxy - 3 - methyl-phthalimidin bezw. Acetophenon - carbonsäure - (2) - o - toluidid $C_{16}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(CH_3)(OH)\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf N-o-Tolyl-phthalisoimid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) oder auf N-o-Tolyl-phthalimid (S. 366) (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). — Krystalle (aus Äther). F: 161—162°. Löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3-oxy-3-methyl-phthalimidin bezw. **Acetophenon-carbonsäure-(2)-asymm.-m-xylidid** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_4<\substack{CO \\ C(CH_3)(OH)}>N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Kuhara, Komatsu, *C.* **1911** I, 1510). — Krystalle (aus Äther). F: 161—162°. Krystallisiert aus Alkohol oder Methanol mit 1 Mol Krystall-Lösungsmittel. Löslich in Äther und Alkohol.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{11}O_2N$.

1. *5-Oxy-2-oxo-3.3-dimethyl-indolin, 5-Oxy-3.3-dimethyl-oxindol* $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Kochen von 5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol mit konz. Jodwasserstoffsäure (Wahl, *M.* **38**, 530). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 244° (unkorr.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine unbeständige graublaue Färbung (W., *M.* **38**, 535).

HO· [Benzolring] C(CH₃)₂ / CO / NH

5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\substack{C(CH_3)_2 \\ NH}>CO$. *B.* Durch Erhitzen von β-Isobutyryl-4-methoxy-phenylhydrazin mit gebranntem Kalk auf 180° (Wahl, *M.* **38**, 527). — Tafeln (aus Benzol). F: 150°. Leicht löslich in verd. Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine braunrote Färbung.

5-Benzoyloxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\substack{C(CH_3)_2 \\ NH}>CO$ (?). *B.* Durch Schütteln von 5-Oxy-3.3-dimethyl-oxindol mit überschüssigem Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (Wahl, *M.* **38**, 531). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°.

1-Acetyl-5-methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\substack{C(CH_3)_2 \\ N(CO\cdot CH_3)}>CO$. *B.* Aus 5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol und siedendem Acetanhydrid (Wahl, *M.* **38**, 529). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84°.

1-Acetyl-5-acetoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{14}H_{15}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\substack{C(CH_3)_2 \\ N(CO\cdot CH_3)}>CO$. *B.* Aus 5-Oxy-3.3-dimethyl-oxindol und siedendem Acetanhydrid (Wahl, *M.* **38**, 531). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

1-Benzoyl-5-methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\substack{C(CH_3)_2 \\ N(CO\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol mit Benzoylchlorid auf 180° (Wahl, *M.* **38**, 530). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82°.

x-Brom-5-methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{11}H_{12}O_2NBr = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br<\substack{C(CH_3)_2 \\ NH}>CO$. *B.* Aus 5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol und Brom in essigsaurer Lösung (Wahl, *M.* **38**, 529). — Nadeln (aus Benzol). F: 218°.

2. *7-Oxy-2-oxo-3.3-dimethyl-indolin, 7-Oxy-3.3-dimethyl-oxindol* $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 7-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol mit konz. Jodwasserstoffsäure (Wahl, *M.* **38**, 534). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 250°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine violette Färbung.

[Benzolring] C(CH₃)₂ / CO / NH; HO

7-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\substack{C(CH_3)_2 \\ NH}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von β-Isobutyryl-2-methoxy-phenylhydrazin mit gebranntem Kalk auf 180° (Wahl, *M.* **38**, 533). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine violette Färbung.

x-Brom-7-methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{11}H_{12}O_2NBr = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br<\substack{C(CH_3)_2 \\ NH}>CO$. *B.* Aus 7-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol und Brom in essigsaurer Lösung (Wahl, *M.* **38**, 534). — Nadeln (aus Eisessig). F: 200°. Löslich in Benzol und verd. Alkohol.

3. *3-Oxy-2-oxo-5.7-dimethyl-indolin, 5.7-Dimethyl-dioxindol* $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5.7-Dimethyl-isatin durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Alkohol auf dem Wasserbad (Martinet, *A. ch.* [9] **11**, 73). Beim

CH₃· [Benzolring] CH·OH / CO / NH; CH₃

Erwärmen von 5.7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (M., *A. ch.* [9] **11**, 72). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228—229°; ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Benzol (M., *A. ch.* [9] **11**, 73). — Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin 5.7-Dimethyl-isatin-phenylhydrazon-(3) (M., *C. r.* **168**, 690). — Gibt die Indophenin-Reaktion (M., *A. ch.* [9] **11**, 73).

O-Acetyl-5.7-dimethyl-dioxindol $C_{12}H_{13}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2\langle{}^{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{NH}\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von 5.7-Dimethyl-dioxindol mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 74). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°. — Gibt die Indophenin-Reaktion.

4. ***1-Oxy-3-oxo-1-äthyl-isoindolin, 3-Oxy-3-äthyl-phthalimidin*** $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(C_2H_5)(OH)}\rangle NH$.

2-o-Tolyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin bezw. **Propiophenon-carbonsäure-(2)-o-toluidid** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(C_2H_5)(OH)}\rangle N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf N-o-Tolyl-phthalisoimid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) oder auf N-o-Tolyl-phthalimid (S. 366) in Äther (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). — Platten (aus Alkohol). F: 169—171°. Löslich in Äther und Alkohol.

2-p-Tolyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin bezw. **Propiophenon-carbonsäure-(2)-p-toluidid** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(C_2H_5)(OH)}\rangle N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (K., K., *C.* **1911** I, 1510). — Nadeln (aus Äther). F: 177—178°. Löslich in Äther und Alkohol.

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin bezw. **Propiophenon-carbonsäure-(2)-asymm.-m-xylidid** $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(C_2H_5)(OH)}\rangle N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog dem 2-o-Tolyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin (K., K., *C.* **1911** I, 1510). — Platten (aus Äther). F: 176—177°. Löslich in Äther und Alkohol.

2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin bezw. **Propiophenon-carbonsäure-(2)-pseudocumidid** $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(C_2H_5)(OH)}\rangle N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ bezw. $C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Analog dem 2-o-Tolyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin (K., K., *C.* **1911** I, 1511). — Platten. F: 152—153°. Löslich in Alkohol und Äther.

4. **4-Oxo-2.2-dimethyl-6-[4-oxy-phenyl]-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-[4-oxy-phenyl]-piperidon-(4), p-Oxybenzaldiacetonamin** $C_{13}H_{17}O_2N =$

$$\begin{array}{l} \quad H_2C\cdot CO\cdot CH_2 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-[4-methoxy-phenyl]-piperidon-(4), N-Nitroso-anisdiacetonamin $C_{14}H_{18}O_3N_2 =$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad H_2C—CO—CH_2 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$

B. Durch Umsetzung von oxalsaurem Anisdiacetonamin (*Hptw., S. 583*) mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* **107**, 1675). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 74°. — Gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung unter Ausschluß von Sauerstoff α-Isopropyliden-α'-[4-methoxy-benzal]-aceton.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. **2-Oxy-3-oxo-indolenin (Isatin)** $C_8H_5O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.3-Dioxo-indolin, S. 348.

2-Methoxy-3-oxo-indolenin, O-Methyl-isatin $C_9H_7O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C\cdot O\cdot CH_3$ (*S. 583*). Liefert beim Erhitzen mit Benzol auf 200—205° N-Methyl-isatin und β-Methyl-isatoid (S. 459) (HELLER, *B.* **52**, 441; vgl. *B.* **53** [1920], 1546; **55** [1922], 1011). Gibt beim Erhitzen mit Methanol auf 200—205° N-Methyl-isatin, 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (Syst. No. 3598) und eine Verbindung $C_{15}H_{10}O_3N_2$ (S. 459) (H., *B.* **52**, 444). Beim Schütteln

einer Lösung in Benzol mit einer wäßr. Hydroxylamin-Lösung erhält man Isatin-α-oxim (H., *B.* **49**, 2773). Gibt bei der Einw. von 4-Phenyl-benzophenon-kalium[1]) in Äther einen tief violetten Niederschlag von O-Methyl-isatin-kalium $KC_9H_7O_2N$ (SCHLENK, THAL, *B.* **46**, 2849). Gibt mit Oxindol bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig Isoindigo (Syst. No. 3599), bei Gegenwart eines Tropfens konz. Schwefelsäure in Benzol + Acetanhydrid Indirubin (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 900; *Bl.* [4] **15**, 341).

Verbindung $C_{16}H_{10}O_3N_2$. *B.* Beim Erhitzen von O-Methyl-isatin mit Methanol im Rohr auf 200—205° (HELLER, *B.* **52**, 444). — Krystalle (aus Methanol). F: 172°. Leicht löslich in heißem Benzol und Essigester, löslich in Aceton. Löslich in konz. Säuren, unlöslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol und 50%iger Kalilauge und Ansäuern mit Essigsäure Anthranoyl-anthranilsäure.

β-Methylisatoid $C_{17}H_{12}O_4N_2$ *(S. 583).* Zur Konstitution vgl. *Hptw. Bd. XXI, S. 583 Anm. 2.* — *B.* Neben N-Methyl-isatin beim Erhitzen einer Lösung von O-Methyl-isatin in Benzol auf 200—205° (HELLER, *B.* **52**, 441; vgl. HE., *B.* **53** [1920], 1546; **55** [1922], 1011; HANTZSCH, *B.* **55** [1922], 3182; **58** [1925], 686). — Dunkelgelbe Prismen (aus Eisessig oder Methanol). F: 226° (Zers.); ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig mit gelbroter Farbe, ziemlich schwer in Aceton und Essigester mit gelber Farbe, schwer in heißem Wasser und Benzol (HE., *B.* **52**, 442). — Gibt bei der Einw. von verd. Natronlauge je nach den Reaktionsbedingungen γ-Methylisatoid (s. u.), Isatin oder 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (HE., *B.* **52**, 442). Reagiert nicht mit Diazomethan, Methyljodid oder Benzoylchlorid in Pyridin; gibt mit Acetanhydrid oder Ameisensäure unbeständige, bei 240—245° schmelzende Produkte (HE., *B.* **52**, 443). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene, mit rauchender Schwefelsäure eine grünlichgelbe Lösung; bildet mit konz. Salzsäure oder 50%iger Schwefelsäure gelbrote krystallinische Salze (HE., *B.* **52**, 442).

γ-Methylisatoid, Isomethylisatoid $C_{17}H_{12}O_4N_2$. *B.* Aus β-Methylisatoid (s. o.) durch Verreiben mit 0,5n-Natronlauge, Filtrieren und Ansäuern mit 50%iger Essigsäure (HELLER, *B.* **52**, 443; vgl. HE., *B.* **53** [1920], 1547; **55** [1922], 1011; HANTZSCH, *B.* **55** [1922], 3182; **58** [1925], 686). — Orangegelb. F: ca. 255°; sehr leicht löslich in verd. Natronlauge mit roter Farbe (HE., *B.* **52**, 444). — Reagiert nicht mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HE., *B.* **52**, 444).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_7O_2N$.

1. ***6-Oxy-2-oxo-1.2-dihydro-chinolin, 6-Oxy-chinolon-(2) (6-Oxy-carbostyril)*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-chinolin.

1-Methyl-6-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-6-methoxy-carbostyril $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH{=}CH\\N(CH_3)\cdot CO\end{matrix}$ *(S. 585).* *B.* Durch elektrolytische Oxydation von 1-Methyl-6-methoxy-chinoliniummethylsulfat bei Gegenwart von Kaliumferricyanid in Natronlauge an einer Eisenanode (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 377). — F: 75—76°.

2. ***8-Oxy-2-oxo-1.2-dihydro-chinolin, 8-Oxy-chinolon-(2) (8-Oxy-carbostyril)*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.8-Dioxy-chinolin.

1-Methyl-8-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-8-methoxy-carbostyril $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH{=}CH\\N(CH_3)\cdot CO\end{matrix}$ *(S. 587).* *B.* Durch elektrolytische Oxydation von 1-Methyl-8-methoxy-chinoliniummethylsulfat bei Gegenwart von Kaliumferricyanid in Natronlauge an einer Eisenanode (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 376).

3. ***3-Oxy-2-formyl-indol*** bezw. ***3-Oxo-2-formyl-indolin*** $C_9H_7O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>C\cdot CHO$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CH\cdot CHO$, ***2-Formyl-indoxyl, Indoxylaldehyd-(2).*** *B.* Neben Anthranilsäure bei raschem Erhitzen von Indigo mit starker Kalilauge auf 150° (FRIEDLAENDER, SCHWENK, *B.* **43**, 1972; F., KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3104). — Nadeln (aus Wasser oder aus Chloroform + Ligroin). Zersetzt sich bei ca. 160° (F., SCH.). — Läßt sich leicht zu Indigo oxydieren (F., SCH.). Geht beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Indoxyl-aldehyd-(2)-indogenid (Syst. No. 3635) über (F., K.). Gibt mit Anthranilsäure in saurer Lösung Chrysanilsäure (S. 460) (F., SCH.).

---

[1]) Vgl. S. 354 Anm.

Indoxyl-aldehyd-(2)-anil $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>C\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. Orangegelbe Nadeln. F: 195° (Zers.) (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3105).

Indoxyl-aldehyd-(2)-[2-carboxy-anil], Chrysanilsäure $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>C\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. FRIEDLAENDER, SCHWENK, *B.* **43**, 1972. — *B.* Aus Indoxyl-aldehyd-(2) und Anthranilsäure bei Gegenwart von Säuren (FRIED., SCH., *B.* **43**, 1973); entsteht daher auch beim Erhitzen von Indigo mit Kalilauge auf 150° und nachfolgenden Ansäuern (FRITZSCHE, *A.* **39** [1841], 79; vgl. FRIED., SCH., *B.* **43**, 1972). — Gelbe bis braungelbe mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser mit hellgelber Farbe, löslich in Alkohol mit rotgelber Farbe, in Alkalien mit goldgelber Farbe (FRITZSCHE). — Gibt beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure Indoxyl-aldehyd-(2)-indogenid (Syst. No. 3635), Anthranilsäure und Ameisensäure (FRIED., KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3106). Zersetzt sich bei der Einw. von überschüssigen Alkalien (FRITZSCHE). — Bleisalz. Ziegelroter krystallinischer Niederschlag (FRITZSCHE).

Indoxyl-aldehyd-(2)-phenylhydrazon $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>C\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Indoxyl-aldehyd-(2) und Phenylhydrazin in verd. Alkohol (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* **44**, 3105). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 116° (Zers.). — Wird an der Luft oberflächlich braun.

Azin des Indoxyl-aldehyds-(2) $C_{18}H_{14}O_2N_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>C\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. Orangerote Nadeln. Zersetzt sich etwas oberhalb 150° (F., K., *B.* **44**, 3105). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

O(oder N)-Acetyl-indoxyl-aldehyd-(2) $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C\cdot CHO$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N(CO\cdot CH_3)}>C\cdot CHO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln einer kalten alkalischen Lösung von Indoxyl-aldehyd-(2) mit Acetanhydrid (F., K., *B.* **44**, 3105). — Nadeln (aus Ligroin). F: 145°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

3. **3-Oxy-2-oxo-1.7-trimethylen-indolin, 1.7-Trimethylen-dioxindol** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 82; GUYOT, M., *C. r.* **156**, 1628). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (M., *A. ch.* [9] **11**, 82; G., M.). — Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin 1.7-Trimethylen-isatin-phenylhydrazon-(3) (M., *C. r.* **168**, 691).

CH·OH; N; CO; H_2C; CH_2; CH_2

4. **3-Oxy-2-oxo-5-methyl-1.7-trimethylen-indolin, 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol** $C_{12}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Erwärmen mit 10%iger Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 83). — Krystalle (aus Benzol). F: 193° (Rotfärbung). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, löslich in Äther und Wasser (M., *A. ch.* [9] **11**, 83). — Oxydiert sich in wäßr. Lösung an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Alkali, zu 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 83). Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin-phenylhydrazon-(3) (M., *C. r.* **168**, 691).

CH_3; CH·OH; N; CO; H_2C; CH_2; CH_2

5. **3(oder 1)-[α-Oxy-isopropyl]-1(oder 3)-acetyl-pyrrocolin, 3(oder 1)-[α-Oxy-isopropyl]-1(oder 3)-acetyl-indolizin** $C_{13}H_{15}O_2N$, Formel I oder II. *B.* Aus Picolid (S. 409) und Methylmagnesiumjodid in Benzol (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1077). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester). F: 169°.

I. N; $C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$; CH; C; $CO\cdot CH_3$ II. N; $C\cdot CO\cdot CH_3$; CH; C; $(CH_3)_2C\cdot OH$

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. 6-Oxy-4-formyl-chinolin, 6-Oxy-chinolin-aldehyd-(4) $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

HO · [Formel] CHO, N

4-Dimethylamino-anil des 6-Methoxy-chinolin-aldehyd-(4)-hydroxyäthylats $C_{21}H_{25}O_2N_3$ = $(HO)(C_2H_5)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. — Jodid $C_{21}H_{24}ON_3I$. *B.* Aus 6-Methoxy-lepidin-jodäthylat und p-Nitroso-dimethylanilin bei Gegenwart von wenig Piperidin in siedendem Alkohol (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **46**, 52). Grünschillernde Säulen (aus Alkohol). F: 214—215°. Löslich in heißem Alkohol mit blauer, etwas rotstichiger Farbe, schwerer löslich in Wasser mit carminroter Farbe. Wird an der Luft mattgrün. Gibt bei Einw. von verd. Salzsäure N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und als Phenylhydrazon (s. u.) isoliertes 6-Methoxy-chinolin-aldehyd-(4)-jodäthylat.

Phenylhydrazon des 6-Methoxy-chinolin-aldehyd-(4)-hydroxyäthylats $C_{19}H_{21}O_2N_3 = (HO)(C_2H_5)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{19}H_{20}ON_3\cdot I$. *B.* Aus dem 4-Dimethylamino-anil des 6-Methoxy-chinolin-aldehyd-(4)-jodäthylats (s. o.) durch Auflösen in verd. Salzsäure und Zufügen von Phenylhydrazin (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **46**, 53). Rote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 248°. Löslich in Wasser und Alkohol.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_2N$.

1. ***6-Oxy-4-acetyl-chinolin, Methyl-[6-oxy-chinolyl-(4)]-keton*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

HO · [Formel] CO · CH₃, N

6-Methoxy-4-acetyl-chinolin, Methyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{12}H_{11}O_2N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Methoxy-4-cyan-chinolin und Methylmagnesiumjodid in heißem Anisol (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, *B.* **45**, 3098; KAU., D. R. P. 276656; *C.* **1914** II, 367; *Frdl.* **11**, 978). Durch Erwärmen von β-Oxo-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester mit 25%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 149; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 268830; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 980). — Gelbe Tafeln (aus Ligroin). F: 92° (KAU., PEY., KU.), 89—90° (R., PA., KI.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Ligroin; die Lösungen fluorescieren gelbgrün (KAU., PEY., KU.). — Gibt beim Behandeln mit Brom in starker Bromwasserstoffsäure 6-Methoxy-4-bromacetyl-chinolin (R., PA., KI.).

6-Äthoxy-4-acetyl-chinolin, Methyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{13}H_{13}O_2N = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin und Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, *B.* **46**, 61). — Goldgelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 80—81° (KAU., KU., P.). Löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz (KAU., KU., P.). — Liefert beim Behandeln mit Chlor in konz. Salzsäure 6-Äthoxy-4-chloracetyl-chinolin (KAU., D. R. P. 268931; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 977); reagiert analog mit Brom (KAU., *B.* **46**, 1832; D. R. P. 268931). — Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung, mit Phenylhydrazin in heißer Essigsäure eine orangerote Färbung (KAU., KU., P.).

Methyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-ketoxim $C_{12}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Methyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton und salzsaurem Hydroxylamin in Methanol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 285637; *C.* **1915** II, 509; *Frdl.* **12**, 735). — Schmilzt unscharf bei 142—150°. — Gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz in alkoholisch-salzsaurer Lösung 6-Methoxy-4-[α-amino-äthyl]-chinolin.

Methyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton-phenylhydrazon $C_{18}H_{17}ON_3 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle. F: 153—154° (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, *B.* **46**, 62 Anm. 1).

6-Äthoxy-4-chloracetyl-chinolin, Chlormethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{13}H_{12}O_2NCl = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Methyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton in konz. Salzsäure (KAUFMANN, D. R. P. 268931; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 977). — Hydrochlorid. Krystallpulver.

6-Methoxy-4-bromacetyl-chinolin, Brommethyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{12}H_{10}O_2NBr = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Bromierung von Methyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton in bromwasserstoffsaurer Lösung (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 150). Aus α-Brom-β-oxo-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester durch Erwärmen mit 24%iger Bromwasserstoffsäure auf 85—90° (R., P., K.). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther). F: 66—67° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer

in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Piperidin in Benzol Piperidinomethyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton (Syst. No. 3428). — $C_{12}H_{10}O_2NBr + HBr$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 197—198°.

6-Äthoxy-4-bromacetyl-chinolin, Brommethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{13}H_{12}O_2NBr = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Bromierung von Methyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton mit Bromdampf oder mit Kaliumbromid + Kaliumbromat in 48%iger Bromwasserstoffsäure oder in konz. Salzsäure (KAUFMANN, *B.* **46**, 1832; D. R. P. 268931; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 977). — Gelbe Nadeln (aus Äther oder Ligroin), Würfel (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 99—100° (Zers.), bei langsamem Erhitzen bei 104—105° (Zers.). Verharzt bei längerem Erwärmen mit Äther. — Gibt mit Diäthylamin in Äther Diäthylaminomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton (Syst. No. 3428) und reagiert analog mit anderen Aminen. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. F: 190° (Zers.). — $C_{13}H_{12}O_2NBr + HBr$. Gelbe Krystalle. F: 207° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

2. *8-Oxy-x-acetyl-chinolin, Methyl-[8-oxy-chinolyl-(x)]-keton* $C_{11}H_9O_2N = NC_9H_5(OH)\cdot CO\cdot CH_3$.

8-Methoxy-x-chloracetyl-chinolin $C_{12}H_{10}O_2NCl = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 8-Methoxy-chinolin und Chloracetylchlorid in Petroläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FRÄNKEL, GRAUER, *B.* **46**, 2552). — Krystalle. F: 58°. Kp_{12}: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Petroläther. Stark flüchtig. — Bewirkt selbst in sehr verd. Lösung Hautekzeme, reizt zu Tränen und entzündet die Schleimhäute.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{11}O_2N$.

1. *2-Oxy-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol* $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot OH \end{matrix}$.

2-Oxy-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ^4-pyrrolon-(2), S. 409.

2-Methoxy-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol $C_{19}H_{17}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-3-acetyl-Δ^4-pyrrolon-(2) durch Erwärmen mit Natronlauge und Dimethylsulfat (ALMSTRÖM, *A.* **416**, 285). — Krystalle (aus Methanol). F: 101°.

Semicarbazon $C_{20}H_{20}O_2N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. Hellgelbe Krystalle. F: 215° (Zers.) (A., *A.* **416**, 286).

2. *6-Oxy-4-propionyl-chinolin, Äthyl-[6-oxy-chinolyl-(4)]-keton* $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: HO, CO·C₂H₅, N]

6-Methoxy-4-propionyl-chinolin, Äthyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{13}H_{13}O_2N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Oxo-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-isobuttersäureäthylester (Syst. No. 3371) beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1034; Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 268830; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 980). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 57—58°; leicht löslich in Alkohol und Äther (R., P.; Z. & Co.).

6-Äthoxy-4-propionyl-chinolin, Äthyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{14}H_{15}O_2N = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin und Äthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, *B.* **46**, 61). — Goldgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 92°.

6-Äthoxy-4-[α-brom-propionyl]-chinolin, [α-Brom-äthyl]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{14}H_{14}O_2NBr = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton und Brom in konz. Bromwasserstoffsäure (KAUFMANN, D. R. P. 268931; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 977). — Hydrobromid. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 208°.

4. 2-Oxy-4-äthyl-3-acetyl-chinolin bezw. 4-Äthyl-3-acetyl-chinolon-(2) $C_{13}H_{13}O_2N$, Formel I bezw. II, 4-Äthyl-3-acetyl-carbostyril.

[Strukturformeln I: C₂H₅, CO·CH₃, OH, N; II: C₂H₅, CO·CH₃, :O, N, H]

B. Beim Erhitzen von 2-Amino-propiophenon mit 1 Mol Acetessigester auf 160—165° (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 548). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht in heißem Benzol und Eisessig.

5. **6-Oxy-4-n'-valeryl-chinolin, Butyl-[6-oxy-chinolyl-(4)]-keton** $C_{14}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-4-n-valeryl-chinolin, Butyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{15}H_{17}O_2N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzen von β-Oxo-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester mit Natriumäthylat und Propyljodid in siedendem absolutem Alkohol und Kochen des entstandenen β-Oxo-α-propyl-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propionsäureäthylesters mit starker Schwefelsäure (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 280970; *C.* **1915** I, 28; *Frdl.* **12**, 736). — Öl. — $C_{15}H_{17}O_2N + H_2SO_4$. Gelbliche Krystalle (aus Aceton). F: 150°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton und in starker Schwefelsäure.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_9O_2N$.

1. ***2-[4-Oxy-benzoyl]-pyridin, [4-Oxy-phenyl]-α-pyridyl-keton*** $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

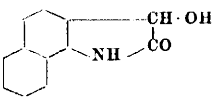
2-Anisoyl-pyridin, [4-Methoxy-phenyl]-α-pyridyl-keton $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_5H_4N$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylchlorid enthaltendem Picolinsäurechlorid mit Anisol und Aluminiumchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48**, 2047). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Äther. — $2C_{13}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). F: 210° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 176°.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_5H_4N$. Bräunliche Krystalle. F: 103° (W., H., *B.* **48**, 2048).

2. ***3-[4-Oxy-benzoyl]-pyridin, [4-Oxy-phenyl]-β-pyridyl-keton*** $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

3-Anisoyl-pyridin, [4-Methoxy-phenyl]-β-pyridyl-keton $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_5H_4N$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylchlorid enthaltendem Nicotinsäurechlorid mit Anisol und Aluminiumchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48**, 2048). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. Löslich in 25%iger Salzsäure. — $2C_{13}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). F: 267° (Zers.). — Pikrat $C_{13}H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 185°.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_5H_4N$. Hellgelbe Nadeln. F: 157° (W., H., *B.* **48**, 2048).



3. ***3-Oxy-2-oxo-6.7-benzo-indolin, 6.7-Benzo-dioxindol*** („α-Naphthodioxindol") $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von 6.7-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *C. r.* **166**, 851; *A. ch.* [9] **11**, 76). — Rötliches Krystallpulver. F: 240° (MAQUENNEscher Block); zeigt bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt 255° des 6.7-Benzo-isatins (M., *A. ch.* [9] **11**, 77). — Geht bei Einw. von Kalilauge an der Luft und nachfolgendem Ansäuern in 6.7-Benzo-isatin über (M., *A. ch.* [9] **11**, 77). Gibt mit Phenylhydrazin in siedender Lösung 6.7-Benzo-isatin-phenylhydrazon-(3) (M., *C. r.* **168**, 690).

4. ***3-Oxy-2-oxo-4.5-benzo-indolin, 4.5-Benzo-dioxindol*** („β-Naphthodioxindol") $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S. 590*). *B.* Durch Erwärmen von 4.5-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit 1,5%iger Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 75; vgl. GUYOT, M., *C. r.* **156**, 1627). — F: 217°. Schwer löslich in Äther und Benzol.

1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol $C_{14}H_{13}O_2N = C_{10}H_6{<}{CH(OH) \atop N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit alkoh. Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 81; vgl. GUYOT, M., *C. r.* **156**, 1267). Durch Reduktion von 1-Äthyl-4.5-benzo-isatin mit $Na_2S_2O_4$ (M.). — Krystalle (aus Chloroform). F: 182° (M.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe (M.).

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. 1-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-acridin, 1-Oxy-acridon (1-Oxy-acridol) $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1-Methoxy-acridon $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in siedendem Benzol (KLIEGL, FEHRLE, *B.* **47**, 1638). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol oder Eisessig). F: 346—348°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Eisessig. Löslich in verd. Säuren. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: ca. 200° (Zers.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}O_2N$.

1. ***2-Oxy-3-oxo-2-phenyl-indolin*** $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C(C_6H_5)\cdot OH$.

2-Methoxy-3-oxo-2-phenyl-indolin (?) $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus 3-Oxo-2-phenyl-indolenin und Methanol bei Gegenwart von etwas Kaliumhydroxyd (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2160). — Blättchen (aus Methanol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

[2-Phenyl-indolyl-(3)]-[3-oxo-2-phenyl-indolinyl-(2)]-äther (?) $C_{28}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C(C_6H_5)\cdot O\cdot C\ll\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{C_6H_4}>NH$ (?). *B.* Aus 2-Phenyl-indoxyl und 3-Oxo-2-phenyl-indolenin in Lösung (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2162); tritt daher bei der Oxydation von 2-Phenyl-indoxyl und bei der Reduktion von 3-Oxo-2-phenyl-indolenin als schwer lösliches Zwischenprodukt auf (K., B.). Durch Kochen von 2-Phenyl-indoxyl mit Benzol an der Luft (K., B.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 180—181° (unter Rotfärbung). Löslich in siedendem Toluol oder Xylol unter Orangefärbung; die Lösungen werden beim Abkühlen gelb.

2. ***3-Oxy-2-oxo-3-phenyl-indolin, 3-Phenyl-dioxindol*** $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, *M.* **31**, 750). Aus 3-Oxo-2-phenyl-indolenin und aus 3-Imino-2-phenyl-indolenin beim Kochen mit verd. Natronlauge und etwas Alkohol (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2162). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213° (unkorr.) (Ko.; KA., B.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Äther, leicht in verd. Essigsäure (Ko.).

O-Acetyl-3-phenyl-dioxindol $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>CO$. *B.* Aus 3-Phenyl-dioxindol und Acetanhydrid bei 145° (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **32**, 910). — Prismen (aus Benzol). F: 141°.

1-Methyl-3-phenyl-dioxindol $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(OH)}{N(CH_3)}>CO$. *B.* In geringer Menge aus N-Methyl-isatin und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 1748). — Blättrige Krystalle (aus Wasser). F: 139°.

1-Methyl-3-phenyl-dioxindol-methyläther $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)}{N(CH_3)}>CO$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat und verd. Kalilauge auf 3-Phenyl-dioxindol (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **32**, 909) oder auf 1-Methyl-3-phenyl-dioxindol (K., O., *M.* **34**, 1749). — Blätter (aus verd. Methanol). F: 82,5—83°.

5-Brom-3-phenyl-dioxindol $C_{14}H_{10}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5-Brom-isatin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **32**, 914). — Prismen (aus Alkohol). F: 243° (Zers.).

3-[4-Brom-phenyl]-dioxindol $C_{14}H_{10}O_2NBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4Br)(OH)}{NH}>CO$. *B.* Aus Isatin und 4-Brom-phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, *M.* **31**, 751). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193—195° (unkorr.).

3. ***3-Oxo-1-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-phthalimidin*** $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(C_6H_4\cdot OH)}>NH$.

2-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin $C_{20}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4<\substack{CO \\ CH(C_6H_4\cdot OH)}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-[4-Oxy-phenyl]-phthalid mit Anilin und Anilinhydrochlorid (R. MEYER, FISCHER, *B.* **44**, 1952). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 267°. Unlöslich in konz. Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe. Gibt mit Alkalilaugen farblose Lösungen.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{13}O_2N$.

1. ***2-Oxy-4-oxo-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{15}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<\substack{CO\cdot CH_2 \\ NH\cdot C(C_6H_5)\cdot OH}$.

1-Methyl-2-oxy-4-oxo-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4<\substack{CO——CH_2 \\ N(CH_3)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH}$. Vgl. 2-Methylamino-dibenzoylmethan, Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 435.

2. ***3-Oxy-2-oxo-3-benzyl-indolin, 3-Benzyl-dioxindol*** $C_{15}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<\substack{C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH) \\ NH}>CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und Benzylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, *M.* **31**, 750). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—173°. Löslich in siedendem Wasser.

1-Methyl-3-benzyl-dioxindol-methyläther $C_{17}H_{17}O_2N$ = $C_6H_4<\substack{C(CH_2\cdot C_6H_5)(O\cdot CH_3) \\ N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus 3-Benzyl-dioxindol und Dimethylsulfat in verd. Kalilauge (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **32**, 911). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 97°.

3. ***3-Oxy-2-oxo-7-methyl-3-phenyl-indolin, 7-Methyl-3-phenyl-dioxindol*** $C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 7-Methyl-isatin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **37**, 33). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174°.

[Formel: C(C6H5)·OH, NH, CO, CH3]

1.7-Dimethyl-3-phenyl-dioxindol-methyläther $C_{17}H_{17}O_2N$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\substack{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3) \\ N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus 7-Methyl-3-phenyl-dioxindol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **37**, 34). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97°.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.

1. 3-Oxo-2-[4-oxy-phenyl]-indolenin $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4<\substack{CO \\ N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

6-Nitro-3-oxo-2-[4-oxy-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[4-oxy-phenyl]-isatogen $C_{14}H_8O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-2-[4-acetoxy-phenyl]-isatogen durch Einwirkung von Kaliumcarbonat in Methanol (PFEIFFER, *A.* **411**, 139). — Tiefviolette Blättchen (aus Eisessig). F: 235—236° (Zers.). Löst sich in Ammoniak und in warmer Soda-Lösung unverändert mit tiefgrüner Farbe, in Kalilauge unter Zersetzung mit grüngelber, rasch in Gelb übergehender Farbe.

[Formel: O2N·, CO, N, C·C6H4·OH, O]

6-Nitro-3-oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[4-methoxy-phenyl]-isatogen $C_{15}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_3<\substack{CO \\ N(:O)}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 2'.4'-Dinitro-4-methoxy-stilben mit Chlor in siedendem Chloroform und Belichten der Lösung des Reaktionsprodukts in Pyridin (PF., *A.* **411**, 133, 134). — Braunviolette Blättchen (aus Eisessig oder Äthylbenzoat). F: 248°.

6-Nitro-3-oxo-2-[4-acetoxy-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[4-acetoxy-phenyl]-isatogen $C_{16}H_{10}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3<\substack{CO \\ N(:O)}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Belichten einer Lösung von 2'.4'-Dinitro-4-acetoxy-stilbendichlorid in Pyridin (PF., *A.* **411**, 135). — Orangefarbene Blättchen (aus Pyridin oder Alkohol). F: 235°.

6-Nitro-3-oxo-2-[4-methyläthylacetoxy-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[4-methyläthylacetoxy-phenyl]-isatogen $C_{19}H_{16}O_6N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(:O)}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von 2'.4'-Dinitro-4-methyläthylacetoxy-stilben mit Chlor in Chloroform und Belichten einer Lösung des Reaktionsprodukts in Pyridin (PF., *A.* **411**, 138). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 216°. Löslich in methylalkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung mit tiefgrüner Farbe.

6-Nitro-3-oxo-2-[4-benzoyloxy-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[4-benzoyloxy-phenyl]-isatogen $C_{21}H_{12}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(:O)}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von 2'.4'-Dinitro-4-benzoyloxy-stilben mit Chlor in Chloroform und Belichten einer Lösung des Reaktionsprodukts in Pyridin (PF., *A.* **411**, 139). — Rote Blättchen (aus Xylol). F: 252°.

2. 3(oder 1)-[α-Oxy-α-phenyl-äthyl]-1(oder 3)-acetyl-pyrrocolin, 3(oder 1)-[α-Oxy-α-phenyl-äthyl]-1(oder 3)-acetyl-indolizin $C_{18}H_{17}O_2N$, Formel I oder II. *B.* Aus Picolid (S. 409) und Phenylmagnesiumbromid in Benzol (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1077). — Nadeln (aus Essigester). F: 178°.

I. (Pyrrocolin-Ring mit N; $=C\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$; CH; $CO\cdot CH_3$)
II. (Pyrrocolin-Ring mit N; $=C\cdot CO\cdot CH_3$; CH; $C_6H_5\cdot C(CH_3)\cdot OH$)

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

1. Lactam der β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-hydrozimtsäure $C_{17}H_{13}O_2N$, Formel III, bezw. desmotrope Form.

III. (Benzolring; $C(OH)=C$; $CH(C_6H_5)$; CH_2; N; CO)
IV. (Benzolring; $C(OH)=C$; $CBr(C_6H_5)$; CHBr; N; CO)

Lactam der α.β-Dibrom-β-[3-oxy-indolyl-(2)]-hydrozimtsäure $C_{17}H_{11}O_2NBr_2$, Formel IV, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Lactam der β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure (S. 467) und Brom in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1649). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 265°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{15}O_2N$.

1. ***4-Oxy-3.5-diphenyl-2-acetyl-pyrrol*** $C_{18}H_{15}O_2N$ = $\begin{matrix} HO\cdot C & \text{——} & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$.

4-Oxy-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol $C_{24}H_{19}O_2N$ = $\begin{matrix} HO\cdot C & \text{——} & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Acetoxy-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol (s. u.) beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (WIDMAN, *A.* **400**, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Löslich in sehr verd. Natronlauge mit gelber Farbe, durch Kohlendioxyd fällbar.

4-Acetoxy-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol $C_{26}H_{21}O_3N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C & \text{——} & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Oxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol oder 3-Acetoxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (WIDMAN, *A.* **400**, 121). — Nadeln (aus Eisessig). F: 189—190°. Leicht löslich in siedendem Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

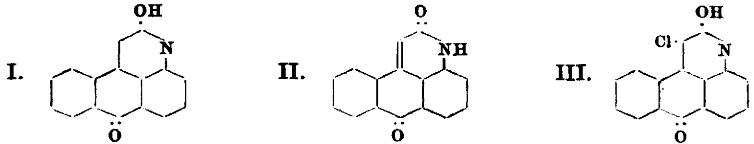
2. ***2-Oxy-4-äthyl-3-benzoyl-chinolin*** bezw. ***4-Äthyl-3-benzoyl-chinolon-(2)*** $C_{18}H_{15}O_2N$, Formel V bezw. VI, ***4-Äthyl-3-benzoyl-carbostyril.*** *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-propiophenon mit 1 Mol Benzoylessigester auf 160—165° (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 549). Beim Kochen von Benzoylessigsäure-[2-propionyl-anilid] mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (W., *Ar.* **251**, 550). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Benzol.

V. (Chinolinring; C_2H_5; $CO\cdot C_6H_5$; N; OH)
VI. (Chinolonring; C_2H_5; $CO\cdot C_6H_5$; N, H; :O)

1) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_9O_2N$.

1. ***2-Oxy-4.5(CO)-benzoylen-chinolin*** bezw. ***4.5(CO)-Benzoylen-chinolon-(2)*** $C_{16}H_9O_2N$, Formel I bezw. II, ***Lactim*** bezw. ***Lactam der [4-Amino-anthron-(9)-yliden-(10)]-essigsäure, 4.5(CO)-Benzoylen-carbostyril, Anthrapyridon, Pyridanthron*** *(S. 596)*. *B.* Aus Anthrapyridon-carbonsäure-(3′) bei



raschem Erhitzen auf 280° (Höchster Farbw., D. R. P. 250885; *C.* **1912** II, 1319; *Frdl.* **11**, 578). — Gibt mit Chlor in Nitrobenzol bei 120° 3′-Chlor-anthrapyridon (s. u.) (Bayer & Co., D. R. P. 264010; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 580). Liefert mit Phosphorpentachlorid 2-Chlor-4.5(CO)-benzoylen-chinolin (S. 324) (H. F., D. R. P. 256297; *C.* **1913** I, 758; *Frdl.* **11**, 579).

3-Chlor-4.5(CO)-benzoylen-carbostyril, 3′-Chlor-anthrapyridon $C_{16}H_8O_2NCl$, Formel III, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Anthrapyridon in Nitrobenzol bei 120° (Bayer & Co., D. R. P. 264010; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 580). Die Pyridinverbindung (s. u.) entsteht beim Kochen von 1-Chloracetamino-anthrachinon mit Pyridin (B. & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 505). — Gelbe Nadeln (aus o-Nitro-toluol). Schmilzt nicht bis 300°; sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure und in verd. Alkalien mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 264010). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in Alkohol + Pyridin 3′-Oxy-anthrapyridon (S. 473) (B. & Co., D. R. P. 268793; *C.* **1914** I, 316; *Frdl.* **11**, 581). — Verbindung mit Pyridin $C_5H_5N + C_{16}H_8O_2NCl$. Gelblich. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 290984). Färbt tannierte Baumwolle gelb.

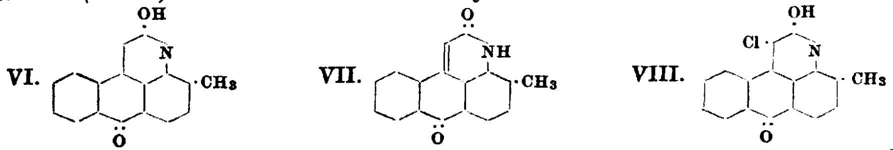
2. ***Verbindung*** $C_{16}H_9O_2N$, Formel IV oder V (R = H) ist desmotrop mit Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imid.

Methyläther einer Enolform des Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imids $C_{17}H_{11}O_2N$, Formel I oder II (R = CH_3). *B.* Durch Behandlung von Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-monoamid(?) (Ergw. Bd. IX, S. 417) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (Kardos, *B.* **46**, 2088). — F: 170—171°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{11}O_2N$.

1. ***Lactam der β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure*** („8-Oxy-3-keto-1-phenyl-[propenylen-2.1-indol]“) $C_{17}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2-Phenacylamino-benzoesäure mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid (Scholtz, *B.* **51**, 1649). — Nadeln (aus Pyridin). F: 288°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Aceton, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure (S. 560). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung.

2. ***2-Oxy-8-methyl-4.5(CO)-benzoylen-chinolin*** bezw. ***8-Methyl-4.5(CO)-benzoylen-chinolon-(2)*** $C_{17}H_{11}O_2N$, Formel VI bezw. VII, ***Lactim*** bezw. ***Lactam der [4-Amino-3-methyl-anthron-(9)-yliden-(10)]-essigsäure, 8-Methyl-4.5(CO)-benzoylen-carbostyril, 2-Methyl-anthrapyridon, 2-Methyl-pyridanthron*** *(S. 597)*. *B.* Aus 1-Acetamino-2-methyl-anthrachinon durch Einw. alkal. Konden-



sationsmittel (Bayer & Co., D. R. P. 264010; *C.* **1913** II, 1180; *Frdl.* **11**, 580). — Liefert bei der Einw. von Chlor in Nitrobenzol bei 120° 3′-Chlor-2-methyl-anthrapyridon (S. 468).

3 - Chlor - 8 - methyl - 4.5(CO) - benzoylen - carbostyril, 3'-Chlor-2-methyl-anthrapyridon $C_{17}H_{10}O_2NCl$, Formel VIII auf S. 467, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 2-Methyl-anthrapyridon in Nitrobenzol bei 120° (BAYER & Co., D. R. P. 264010; *C.* **1913 II**, 1180; *Frdl.* **11**, 580). — Grünlichgelbe Krystalle. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Gibt mit alkoh. Natronlauge ein orangefarbenes Natriumsalz.

3. **3-Oxy-2-oxo-3-α-naphthyl-indolin, 3-α-Naphthyl-dioxindol** $C_{18}H_{13}O_2N = C_6H_4{<}{}^{C(C_{10}H_7)(OH)}_{NH}{>}CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, *M.* **31**, 750). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). Verfärbt sich oberhalb 200°; F: 233°.

1-Methyl-3-α-naphthyl-dioxindol $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_4{<}{}^{C(C_{10}H_7)(OH)}_{N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Aus N-Methyl-isatin und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (KOHN, OSTERSETZER, *M.* **34**, 1750). — Hellgraubraunes Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 152—153°.

4. **5-Oxy-3-phenyl-4-cinnamoyl-pyrrol** $C_{19}H_{15}O_2N$ =
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$
$HO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}H$.

5 - Methoxy - 1.3 - diphenyl - 4 - cinnamoyl - pyrrol $C_{26}H_{21}O_2N$ =
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$
$CH_3\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}H$. *B.* Aus 2-Methoxy-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol und Benzaldehyd in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ALMSTRÖM, *A.* **416**, 287). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 111—112°.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

3-Oxo-1-phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_4{<}{}^{CO}_{C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot OH)}{>}NH$.

2.3 - Diphenyl - 3 - [4 - oxy - phenyl] - phthalimidin $C_{26}H_{19}O_2N$ = $C_6H_4{<}{}^{CO}_{C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot OH)}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid mit Anilin und Anilinhydrochlorid (R. MEYER, FISCHER, *B.* **44**, 1954). — Tafeln (aus Eisessig). F: 276°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Löst sich allmählich in Alkalien.

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$.

2-[α-Oxy-benzhydryl]-3-benzoyl-pyridin bezw. **3-Oxy-1.1.3-triphenyl-7-aza-phthalan** $C_{25}H_{19}O_2N$, Formel I bezw. II.

I. Pyridinring mit $\cdot CO\cdot C_6H_5$ und $\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ II. Pyridinring mit $C(OH)\cdot C_6H_5$, $>O$, $C(C_6H_5)_2$

B. Aus Chinolinsäure-α-methylester und ca. 6 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther + Anisol (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1244). — Prismen (aus Alkohol). F: 230° bis 231°. — Liefert mit Natriumamalgam in Alkohol eine Verbindung vom Schmelzpunkt 80—82°, die in Benzol mit konz. Schwefelsäure das Sulfat des 5.8-Diphenyl-6.7-benzo-chinolins (S. 186) gibt. Liefert kein Oxim. 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-7-aza-phthalan liefert beim Ersetzen des Hydroxyls durch Brom 3-Brom-1.1.3-triphenyl-7-aza-phthalan (Syst. No. 4206). Gibt ein Acetylderivat (Syst. No. 4233). — Pikrat $C_{25}H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 124—126°.

o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_2N$.

6-Oxo-2.5.5-triphenyl-4-[4-oxy-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{29}H_{23}O_2N = \begin{matrix} (C_6H_5)_2C\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CH \\ OC\text{———}NH\text{———}C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

6-Oxo-2.5.5-triphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{30}H_{25}O_2N = \begin{matrix} (C_6H_5)_2C\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH \\ OC\text{———}NH\text{———}C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3.6-Triphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-pyron-(2) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 340) mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (STAUDINGER, ENDLE, *A.* **401**, 285). — Prismen (aus Aceton). F: 230—231°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$.

1. **2.3-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin, 2.3-Dioxy-pyridon-(4)** $C_5H_5O_3N = \begin{matrix} HC\cdot CO\cdot C\cdot OH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.3.4-Trioxy-pyridin, S. 249.

1.2.3-Trioxy-pyridon-(4), Oxypyromekazonsäure $C_5H_5O_4N = \begin{matrix} HC\text{—}CO\text{—}C\cdot OH \\ HC\cdot N(OH)\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen *(S. 603)*. Zur Konstitution vgl. a. PERATONER, *G.* **41** II, 630. — $Fe(C_5H_4O_4N)_3 + 3H_2O$. Rot. Löslich in Wasser (P., *G.* **41** II, 665).

1-Anilino-2.3-dioxy-pyridon-(4) $C_{11}H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} HC\text{———}CO\text{———}C\cdot OH \\ HC\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3.4-Dioxo-2-phenylhydrazono-2.3-dihydro-[1.4-pyran] (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 283) beim Behandeln mit Schwefeldioxyd in Gegenwart von wenig Wasser in der Kälte (PERATONER, *G.* **41** II, 643, 677). — Schuppen (aus Amylalkohol). F: 220°. — Geht bei Einw. von Oxydationsmitteln in 1-Anilino-2.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydropyridin über. — Mit wenig Ferrichlorid in Wasser entsteht eine blaue Färbung. — $C_{11}H_{10}O_3N_2 + HCl$. Nadeln. Verharzt an der Luft. Spaltet beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab.

1-Anilino-2.3-diacetoxy-pyridon-(4) (?) $C_{15}H_{14}O_5N_2 = \begin{matrix} HC\text{———}CO\text{———}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus 1-Anilino-2.3-dioxy-pyridon-(4) beim Erwärmen mit Acetanhydrid (P., *G.* **41** II, 643, 679). — Blättchen (aus Eisessig). F: 155—156°.

2. **2.5-Dioxo-3-methyl-4-[α-oxy-äthyl]-Δ^3-pyrrolin, Methyl-[α-oxy-äthyl]-maleinsäureimid** $C_7H_9O_3N = \begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH)\cdot C\text{===}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$.

2.5-Dioxo-3-methyl-4-[α-methoxy-äthyl]-Δ^3-pyrrolin, Methyl-[α-methoxy-äthyl]-maleinsäureimid $C_8H_{11}O_3N = \begin{matrix} CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C\text{===}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. KÜSTER, MAURER, *H.* **133** [1924], 133; K., M., PALM, *B.* **59** [1926], 1018; H. FISCHER, TREIBS, HUMMEL, *H.* **185** [1929], 38. — *B.* Bei der Oxydation von Hämatoporphyrindimethyläther mit Chromschwefelsäure (K., BAUER, *H.* **94**, 188). — Krystalle (aus Wasser). F: 59°. — Entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_7O_3N$.

1. ***3.7-Dioxy-2-oxo-indolin, 7-Oxy-dioxindol*** $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

3-Oxy-7-methoxy-2-oxo-indolin, 7-Methoxy-dioxindol $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3{<}{CH(OH) \atop NH}{>}CO$. *B.* Aus 7-Methoxy-isatin bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (KALLE & Co., D. R. P. 217556; *C.* **1910** I, 489; *Frdl.* **9**, 1195). — Nur in Lösung bekannt. — Überführung in Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen: K. & Co.

2. ***5.6-Dioxy-1-oxo-isoindolin, 5.6-Dioxy-phthalimidin*** $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

2-Methyl-5.6-dimethoxy-phthalimidin $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{CH_2 \atop CO}{>}N\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-5.6-dimethoxy-phthalimidin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf 170—180° (MASON, PERKIN, *Soc.* **105**, 2019). — Nadeln (aus Wasser). F: 145—146°. Leicht löslich in heißem Wasser und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung N-Methyl-metahemipinimid (S. 478).

2. 6.7-Dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 6.7-Dioxy-3.4-dihydro-isocarbostyril $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

2-Methyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{11}O_3N = (HO)_2C_6H_2{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 145—150° unter Druck (PYMAN, *Soc.* **97**, 271). — Krystalle (aus Alkohol). F: 279° (korr.). Schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol. — Löst sich in wäßr. Ammoniak, Soda-Lösung und Natronlauge mit gelber Farbe; die Lösungen werden an der Luft dunkel. Gibt mit Ferrichlorid in Wasser eine grüne Färbung.

2-Methyl-6 (oder 7)-oxy-7 (oder 6)-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—135° unter Druck (P., *Soc.* **97**, 271). — Tafeln (aus Alkohol). F: 210° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, sehr schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit wäßr. Ferrichlorid-Lösung keine Färbung. — Natriumsalz. Krystalline Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Methyl-corydaldin $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO\cdot N\cdot CH_3}$ *(S. 605)*. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-2-[β-(methyl-formyl-amino)-äthyl]-benzoesäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 683) beim Erhitzen für sich auf 230° oder mit 5%iger Schwefelsäure auf 140—150° (PERKIN, *Soc.* **109**, 925). Aus 2-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumchlorid beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (PYMAN, *Soc.* **97**, 269). Aus 6.7-Dimethoxy-2-methyl-1-[3.4-methylendioxy-2-methyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin („Tetrahydroanhydro-isokryptopin"; Syst. No. 4441) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton, neben anderen Produkten (PE., *Soc.* **115**, 753). — F: 126—127° (PE., *Soc.* **109**, 925). Kp_{16}: 244° (korr.) (PY.). Bildet ein in Nadeln krystallisierendes, in Wasser schwer lösliches, unbeständiges Hydrat, das zwischen 40° und 70° schmilzt und an der Luft das Wasser verliert (PY.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-5(oder 8)-nitro-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1) (PY.). Bei Einw. von konz. Salzsäure unter Druck entsteht bei 130—135° 2-Methyl-6(oder 7)-oxy-7(oder 6)-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, bei 145—150° 2-Methyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, bei 170—175° N-Methyl-3.4-dioxy-β-phenäthylamin (PY.).

2-Äthyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_2{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CO-N\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus 2-Äthyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 175° (PYMAN, *Soc.* **97**, 274). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 214—215° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

2-Äthyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Äthyl-corydaldin $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CO-N\cdot C_2H_5}$ *(S. 606)*. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 175° 2-Äthyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und N-Äthyl-3.4-dioxy-β-phenäthylamin (P., *Soc.* **97**, 274).

2-Propyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{12}H_{15}O_3N = (HO)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CO-N\cdot CH_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus 2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 175° (P., *Soc.* **97**, 275). — Tafeln (aus Alkohol). F: 184—185° (korr.).

2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Propyl-corydaldin $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CO-N\cdot CH_2\cdot C_2H_5}$ *(S. 606)*. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 175° 2-Propyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und N-Propyl-3.4-dioxy-β-phenäthylamin (P., *Soc.* **97**, 275).

2-Methyl-5(oder 8)-nitro-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{12}H_{14}O_5N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CO-N\cdot CH_3}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Kryptopin (Syst. No. 4447) mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **109**, 891). — Orangerote Krystalle (aus Eisessig). F: 245—250° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$.

1. **7-Oxy-2.3-dioxo-indolin** bezw. **2.7-Dioxy-3-oxo-indolenin** $C_8H_5O_3N$, Formel I bezw. II, **7-Oxy-isatin.**

I. (Strukturformel: Benzolring mit HO, NH, CO, CO) II. (Strukturformel: Benzolring mit HO, N, CO, C·OH)

7-Methoxy-isatin $C_9H_7O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO$ bezw. desmotrope Form *(S. 607)*. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (KALLE & Co., D. R. P. 217556; *C.* **1910** I, 489; *Frdl.* **9**, 1195). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 7-Methoxy-dioxindol.

1-Methyl-7-methoxy-isatin $C_{10}H_9O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{CO}_{N(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Man oxydiert das methylschwefelsaure Salz des 1-Methyl-8-methoxy-chinoliniumhydroxyds (S. 222) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat und erwärmt das Reaktionsgemisch mit verd. Mineralsäuren (KAUFMANN, ROTHLIN, *B.* **49**, 582). — Rote Nadeln. F: 187°. Löst sich in ca. 45 Tln. Alkohol und in ca. 1200 Tln. Äther in der Hitze; schwer löslich in kaltem Wasser. — Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Gibt mit thiophenhaltigem Benzol ein blaues Kondensationsprodukt.

4-Chlor-7-methoxy-isatin $C_9H_6O_3NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Isonitrosoacet-[5-chlor-2-methoxy-anilid] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 119) mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 241; GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; *C.* **1920** IV, 223; *Frdl.* **13**, 450). — Dunkelrote Krystalle. F: 240°.

(Strukturformel: Cl, CO, NH, CO, $CH_3\cdot O$)

2. **6.7-Dioxy-1-oxo-1.2-dihydro-isochinolin, 6.7-Dioxy-isochinolon-(1), 6.7-Dioxy-isocarbostyril** $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

(Strukturformel: HO, HO, NH, O)

2-Methyl-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1), 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isocarbostyril $C_{12}H_{13}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\langle{}^{CH:CH}_{CO\cdot N\cdot CH_3}$ *(S. 609)*. *B.* Aus N-Methyl-isopapaverin (S. 258) bei Einw. von Methyljodid in der Hitze, Überführung des entstandenen quaternären Jodids in die entsprechende Base und folgender Oxydation mit Kaliumpermanganat (HAMILTON, ROBINSON, *Soc.* **109**, 1036). Aus dem methylschwefelsauren Salz des N-Methyl-papaveraldiniumhydroxyds (S. 481) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge, neben anderen Produkten (MASON, PERKIN, *Soc.* **105**, 2021). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure 2-Methyl-5(oder 8)-nitro-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1) (PYMAN, *Soc.* **97**, 271; M., PE.). — $C_{12}H_{13}O_3N + HCl$ (M., PE.).

2-Methyl-5 (oder 8)-nitro-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1), 2-Methyl-5 (oder 8)-nitro-6.7-dimethoxy-isocarbostyril $C_{12}H_{12}O_5N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)<\begin{matrix}CH:CH\\ CO\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von verd. Salpetersäure in der Wärme auf 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1) (PYMAN, *Soc.* **97**, 271; MASON, PERKIN, *Soc.* **105**, 2022) sowie auf 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (PY., *Soc.* **97**, 270). — Gelbe Nadeln (aus Aceton oder Eisessig). F: 244—245° (korr.); leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Xylol, fast unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser; löslich in warmer Natronlauge (PY.).

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$.

4-Oxy-2.3-dioxo-2.3-dihydro-noraporphin $C_{16}H_{13}O_3N$, Formel I.

4-Oxy-3-oxo-2-oximino-2.3-dihydro-aporphin bezw. 2-Nitroso-3.4-dioxy-aporphin, 2-Nitroso-apomorphin $C_{17}H_{16}O_3N_2$, Formel II bezw. III. *B.* Aus 2-Nitroso-morphin-hydrochlorid (s. 4. Hauptabt.) beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure im Rohr auf 145° (WIELAND, KAPPELMEIER, *A.* **382**, 327). — Rote Nadeln (aus absol. Alkohol). Ist bei

I. [Formel: CH2·CH2, CH·NH, CH2, HO·C, OC, CH, CO]
II. [Formel: CH2·CH2, CH·N·CH3, CH2, HO·C, OC·C·CH, N·OH]
III. [Formel: CH2·CH2, CH·N·CH3, CH2, HO·, HO·, NO]

300° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Wasser. — Löst sich in Ammoniak und Soda-Lösung mit braunroter, in Natronlauge mit violetter Farbe. Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit Ferrichlorid eine olivbraune Färbung. — $C_{17}H_{16}O_3N_2 + HCl$. Gelbgrüne Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei ca. 200° sich zu schwärzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

1. **4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrrolin** $C_{16}H_{11}O_3N = \begin{matrix}OC\text{---}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$.

4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-Δ^2-pyrrolin $C_{17}H_{13}O_3N = \begin{matrix}OC\text{---}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$ (*S. 616*). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **97**, 2537.

2. **Lactam des 1-[3.4-Dioxy-2-carboxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins** $C_{17}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

[Formel: RO·, RO, CH=, N, CO, CH2, CH2]

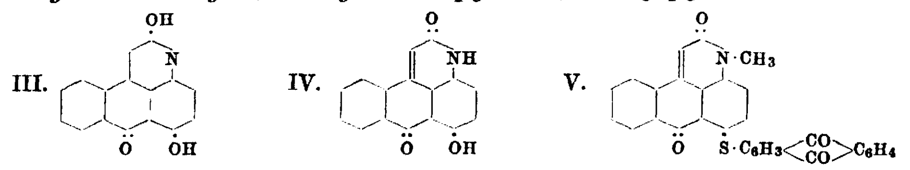
Lactam des 1-[3.4-Dimethoxy-2-carboxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins $C_{19}H_{17}O_3N$, s. obenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Aus 2-[2-Nitro-benzoyl]-1-[3.4-dimethoxy-2-carbomethoxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 140—150° (PICTET, GAMS, *B.* **44**, 2042). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Schwefelsäure und wenig Salpetersäure eine violette Färbung.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_9O_3N$.

1. ***2.3-Dioxy-4.5(CO)-benzoylen-chinolin*** bezw. ***2.3-Dioxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{16}H_9O_3N$, Formel I bezw. II, ***3-Oxy-4.5(CO)-benzoylen-carbostyril, 3'-Oxy-anthrapyridon, 3'-Oxy-pyridanthron.*** *B.* Aus 3'-Chlor-anthrapyridon beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in Pyridin (BAYER & Co., D.R.P. 268793; *C.* **1914** I, 317; *Frdl.* **11**, 581). — Nadeln (aus o-Nitro-toluol). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Färbt chromgebeizte Wolle gelbbraun.

2. ***2.6-Dioxy-4.5(CO)-benzoylen-chinolin*** bezw. ***6-Oxy-2-oxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{16}H_9O_3N$, Formel III bezw. IV, ***6-Oxy-4.5(CO)-benzoylen-carbostyril, 4-Oxy-anthrapyridon, 4-Oxy-pyridanthron.***



1-Methyl-6-[anthrachinonyl-(2)-mercapto]-4.5(CO)-benzoylen-carbostyril, 1'-Methyl-4-[anthrachinonyl-(2)-mercapto]-anthrapyridon $C_{31}H_{17}O_4NS$, Formel V. *B.* Aus 1'-Methyl-4-brom-anthrapyridon *(Hptw. Bd. XXI, S. 540)* beim Erhitzen mit 2-Mercapto-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D.R.P. 274357; *C.* **1914** I, 2127; *Frdl.* **12**, 441). — Orangerote Nadeln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe. — Färbt Baumwolle orangegelb.

3. ***1.3-Dioxy-4.5(CO)-benzoylen-isochinolin*** $C_{16}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4.10-Oxalyl-anthron-(9)-monoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 483) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1206). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. 1.4-Dioxy-9-oxo-9.10-dihydro-2.3-benzo-acridin, 1.4-Dioxy-2.3-benzo-acridon $C_{17}H_{11}O_3N$,

s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.4.9-Trioxo-1.4.9.10-tetrahydro-2.3-benzo-acridin (S. 474) in siedendem Alkohol beim Behandeln mit einer kalten wäßrigen $Na_2S_2O_4$-Lösung (LEŚNIAŃSKI, *B.* **51**, 699). — Violettes Pulver. F: 317° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln. — Geht an der Luft in 1.4.9-Trioxo-1.4.9.10-tetrahydro-2.3-benzo-acridin über. Die blauen alkalischen Lösungen scheiden an der Luft rote Alkalisalze des 1.4.9-Trioxo-1.4.9.10-tetrahydro-2.3-benzo-acridins aus.

Monoacetylderivat $C_{19}H_{13}O_4N = C_{17}H_{10}O_3N(CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus 1.4-Dioxy-2.3-benzo-acridon beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat LEŚNIAŃSKI, *B.* **51**, 700). — Orangerote Krystalle (aus Eisessig). F: 292° (korr.). — Wird durch heiße Alkalien verseift.

3. 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin $C_{18}H_{13}O_3N$,

s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen *(S. 617)*. *B.* Zur Bildung aus Dehydrobenzoylessigsäure durch Einw. von Ammoniak vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* **44**, 2830; Ж. **43**, 1194. Aus 1-Methyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (S. 440) oder 4.6-Dioxo-1.2-diphenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (S. 441) beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak (P.-KR., SCH., *B.* **44**, 3653; Ж. **44**, 304). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° 2.6-Diphenyl-pyridon-(4) (P.-KR., SCH., *B.* **44**, 2829; Ж. **43**, 1197). Beim Erwärmen mit schwacher wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit schwacher alkoh. Kalilauge entsteht Dehydrobenzoylessigsäure (SCH., P.-KR., *B.* **45**, 3229; Ж. **45**, 174). Beim Kochen mit starker

alkoholischer Kalilauge bildet sich 2.6-Diphenyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3) (P.-Kr., Sch., *B.* **44**, 2828; Ж. **43**, 1196). Bei Einw. von alkoh. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur entsteht 1-Methyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (P.-Kr., Sch., *B.* **44**, 3653; Ж. **44**, 303). Erhitzt man mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf 135—150°, so erhält man die Verbindung $C_6H_5\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH[C(NH\cdot CH_3)_2\cdot OH]\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (Ergw. Bd. X, S. 427) (Sch., *B.* **47**, 690; Ж. **47**, 673).

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_9O_3N$.

1. ***9-Oxy-1.4-dioxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-acridin, 4-Oxy-2.3-phthalyl-chinolin*** bezw. ***1.4.9-Trioxo-1.4.9.10-tetrahydro-2.3-benzo-acridin, 2.3-Benzo-acridonchinon-(1.4), 2.3-Phthalyl-chinolon-(4)*** $C_{17}H_9O_3N$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2-[2-Carboxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 538) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (Hauschka, *J. pr.* [2] **90**, 466; Leśniański, *B.* **51**, 698). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), orangegelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 384° (L.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther (H.), sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform (H.), ziemlich leicht in Nitrobenzol und Pyridin (L.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 9.10-Dihydro-2.3-benzo-acridin (L.). Beim Behandeln der Suspension in siedendem Alkohol mit einer kalten wäßrigen $Na_2S_2O_4$-Lösung erhält man 1.4-Dioxy-2.3-benzo-acridon (L.). Mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme bildet sich x.x-Dinitro-2.3-phthalyl-chinolon-(4) (L.). — Färbt Baumwolle aus blauer Küpe orangegelb (L.). — $KC_{17}H_8O_3N+H_2O$. Rote Nadeln (aus Wasser) (L.). — Silbersalz. Rotbrauner Niederschlag (L.). — $C_{17}H_9O_3N+2HNO_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren (L.).

I. II.

x.x-Dinitro-2.3-phthalyl-chinolon-(4) $C_{17}H_7O_7N_3 = NC_{17}H_7O_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.3-Phthalyl-chinolon-(4) beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure (Leśniański, *B.* **51**, 700). — Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 299° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol. Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — Wird bei Einw. von Alkalien und wenig $Na_2S_2O_4$ violett und löst sich auf Zusatz von mehr $Na_2S_2O_4$ mit blaugrüner Farbe; aus der Lösung scheidet sich an der Luft ein rotvioletter Niederschlag ab.

2. ***9-Oxy-1.2-dioxo-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridin*** bezw. ***1.2.9-Trioxo-1.2.9.10-tetrahydro-3.4-benzo-acridin, 3.4-Benzo-acridonchinon-(1.2)*** $C_{17}H_9O_3N$, Formel III bezw. IV. Diese Verbindung ist im *Hptw. Bd. XXI, S. 570* unter Formel IV abgehandelt.

III. IV.

2. 3-Oxo-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „Phenolphthaleinimid" $C_{20}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{CO}_{C(C_6H_4\cdot OH)_2}>NH$

2-Acetyl-3.3-bis-[4-acetoxy-phenyl]-phthalimidin, O.O.N-Triacetyl-phenolphthaleinimid $C_{26}H_{21}O_6N = C_6H_4<^{CO}_{C(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2}>N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin oder 3.3-Bis-[4-acetoxy-phenyl]-phthalimidin bei längerem Kochen mit Acetanhydrid (Oddo, Vassallo, *G.* **42** II, 231). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin (Maddalena). F: 238°.

2-Oxy-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „Phenolphthaleinoxim" $C_{20}H_{15}O_4N = C_6H_4<^{CO}_{C(C_6H_4\cdot OH)_2}>N\cdot OH$ *(S. 620)*. Zur Bildung aus Phenolphthalein und Hydroxylamin in alkal. Lösung vgl. Orndorff, Murray, *Am. Soc.* **39**, 679.

2-Oxy-3.3-bis-[3.5-dijod-4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „3'.5'.3''.5''-Tetrajod-phenolphthalein-oxim" $C_{20}H_{11}O_4NI_4 = C_6H_4<^{CO}_{C(C_6H_2I_2\cdot OH)_2}>N\cdot OH$. *B.* Aus 3'.5'.3''.5''-Tetrajod-phenolphthalein beim Behandeln mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Kalilauge bei 95° (Orndorff, Mahood, *Am. Soc.* **40**, 944). — Tafeln. Zersetzt sich bei 135° und ist bei 170° flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther, löslich in Methanol, unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$.

9-Oxy-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin], 9-Oxy-3.4-phthalyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Schwefelsäureester $C_{21}H_{13}O_6NS = HNC_{21}H_{11}(:O)_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Das Sulfat entsteht aus 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,71) auf 110—115° (F. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1319). — Sulfat $2C_{21}H_{13}O_6NS + H_2SO_4$. Krystalle (aus Schwefelsäure).

8'-Chlor-9-oxy-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin] (?) $C_{21}H_{12}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9.8'-Dichlor-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin] (S. 428) beim Erwärmen mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak auf dem Wasserbad (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1650). — Braunviolettes Pulver.

Schwefelsäureester $C_{21}H_{12}O_6NClS = HNC_{21}H_{10}Cl(:O)_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-[5-Chlor-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 115° bis 120° (M., L., *B.* **52**, 1651). — Dunkelviolette Krystalle (aus Schwefelsäure).

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{11}O_3N$.

1. ***9-Oxy-3.4-phthalyl-phenanthridin*** bezw. ***9-Oxo-3.4-phthalyl-9.10-dihydro-phenanthridin*** $C_{21}H_{11}O_3N$, Formel I bezw. II. Eine von der BASF (D.R.P. 236857; *C.* **1911** II, 324; *Frdl.* **10**, 721) unter Formel II beschriebene Verbindung wurde von NAWIASKY (*Z. ang. Ch.* **26** III, 438) als 2-Phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4298) erkannt.

2. ***9-Oxy-1.2-phthalyl-phenanthridin*** bezw. ***9-Oxo-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenanthridin*** $C_{21}H_{11}O_3N$, Formel III bezw. IV. Eine von der BASF (D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 324; *Frdl.* **10**, 721) unter Formel IV beschriebene Verbindung wurde von NAWIASKY (*Z. ang. Ch.* **26** III, 438) als 2-Phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4298) erkannt.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_3N$.

5-Oxo-2.3-diphenyl-4.4-bis-[4-oxy-phenyl]-Δ²-pyrrolin, 2.3-Diphenyl-4.4-bis-[4-oxy-phenyl]-Δ²-pyrrolon-(5) $C_{28}H_{21}O_3N = \begin{matrix}(HO \cdot C_6H_4)_2C & — & C \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot NH & \cdot & C \cdot C_6H_5\end{matrix}$.

B. Aus 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-Δ²-pyrrolin (S. 421) beim Behandeln mit Phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 465). — Gelbe Tafeln. F: 220—221°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-39}O_3N$.

9'.10'-Dioxy-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-[anthraceno-2'.1':3.4-isochinolin] $C_{29}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

9'.10'(?)-Bis-[4-brom-benzoyloxy]-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-[anthraceno-2'.1':3.4-isochinolin] $C_{43}H_{25}O_5NBr_2 = HNC_{28}H_{12}(CH_3)(:O)(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus 5-Methyl-3.4-phthalyl-8(CO).9-benzoylen-phenanthridin (S. 448)

beim Erhitzen mit $Na_2S_2O_4$ und überschüssiger Natronlauge und Behandeln der wieder erkalteten violettblauen Küpe mit 4-Brom-benzoylchlorid in Äther (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* 51, 448). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbes Pulver (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther), Krystalle (aus verd. Pyridin). F: 210°. Ziemlich leicht löslich. Die gelben Lösungen in Aceton und Benzol fluorescieren grün. — Bei Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht ein rotbraunes Salz, das im Überschuß von Lauge löslich ist.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-41}O_3N$.

9'.10'-Dioxy-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-[anthraceno-2'.1':3.4-isochinolin] $C_{29}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

9'.10'-Bis-[4-brom-benzoyloxy]-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-[anthraceno-2'.1':3.4-isochinolin] $C_{43}H_{23}O_5NBr_2 = HNC_{28}H_{11}(CH_3)(:O)(O\cdot CO\cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus 5-Methyl-3.4-phthalyl-8(CO).9-benzoylen-phenanthridin (S. 448) beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 30—40° und Zufügen einer äther. 4-Brom-benzoylchlorid-Lösung zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten roten Küpe (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* 51, 447). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 318° (unkorr.; Zers.). — Liefert mit konz. Salzsäure ein rotes, ziemlich beständiges Salz. Wird durch kalte alkoholische Kalilauge nicht verändert.

O, CH_3, OH, N, OH

3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_4N$.

3.4-Dioxy-2.5-dioxo-pyrrolidin, α.α'-Dioxy-bernsteinsäure-imid, Weinsäureimid, Tartrimid $C_4H_5O_4N = \begin{array}{c}HO\cdot HC\text{——}CH\cdot OH\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{array}$.

O.O-Dimethyl-d-tartrimid $C_6H_9O_4N = \begin{array}{c}CH_3\cdot O\cdot HC\text{——}CH\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus rechtsdrehendem α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-monoamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 179) beim Erhitzen mit Acetylchlorid (YOUNG, *Soc.* 105, 1233). — Prismen (aus Benzol). F: 108—110°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +178,5° (Wasser; c = 1,6), +241,2° (Alkohol; c = 1,6), +235,5° (Aceton; c = 1,6). — Die wäßr. Lösung reagiert sauer.

O.O.N-Trimethyl-d-tartrimid $C_7H_{11}O_4N = \begin{array}{c}CH_3\cdot O\cdot HC\text{——}CH\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus O.O-Dimethyl-d-tartrimid beim Erhitzen mit Methyljodid und Silberoxyd in Aceton auf dem Wasserbad (Y., *Soc.* 105, 1234). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 54—57°. Kp_{15}: 136—141°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: ca. +229° (Aceton; c = 1,3).

O.O-Dimethyl-N-phenyl-d-tartrimid, O.O-Dimethyl-d-tartranil $C_{12}H_{13}O_4N = \begin{array}{c}CH_3\cdot O\cdot HC\text{——}CH\cdot O\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus rechtsdrehendem α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-monoanilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 273) beim Erhitzen mit Acetylchlorid (Y., *Soc.* 105, 1233). — Nadeln (aus Äther). F: 82°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +198,2° (Aceton; c = 1,1).

O.O-Diäthyl-N-phenyl-d-tartrimid, O.O-Diäthyl-d-tartranil $C_{14}H_{17}O_4N = \begin{array}{c}C_2H_5\cdot O\cdot HC\text{——}CH\cdot O\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus rechtsdrehendem α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure-monoanilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 273) beim Erhitzen im Vakuum auf 165—175° oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid (Y., *Soc.* 105, 1236). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56—58°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +180,2° (Alkohol; c = 2,3), +182,2° (Aceton; c = 1,3), +237,4° (Benzol; c = 2,1).

N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartrimid $C_{10}H_9O_5N$ = $\begin{matrix} HO\cdot HC & — & CH\cdot OH \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus dem sauren Tartrat des 4-Amino-phenols (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 144) beim Erhitzen im Vakuum auf 200° (CASALE, *G.* **48** I, 115; vgl. a. MEDINGER, *J. pr.* [2] **86**, 348). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 299° (korr.; Zers.) (C.). 100 g einer bei 13° gesättigten Lösung in Methanol enthalten 2,9 g (C.). $[\alpha]_D^{20}$: +119,6° (Methanol; c = 0,4) (C.). — Beständig gegen siedendes Wasser (C.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Ammoniak auf 100° sowie beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die warme methylalkoholische Lösung N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartramid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 176) (C.). Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge entsteht N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartramidsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 176) (C.).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartrimid $C_{12}H_{13}O_5N$ = $\begin{matrix} HO\cdot HC & — & CH\cdot OH \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus dem sauren Tartrat des p-Phenetidins (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 146) beim Erhitzen auf 150—155° (CASALE, *G.* **47** II, 64). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 260° (korr.). 100 g einer bei 14° gesättigten Lösung in Methanol enthalten 1,5 g. $[\alpha]_D^{14}$: +115,7° (Methanol; c = 0,6). — Beständig gegen siedendes Wasser.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_4N$.

[1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{12}H_{15}O_4N$ = $\begin{matrix} H_2C—C(C_6H_{11})\cdot CO \\ OC—C(OH)—CO \end{matrix} > NH$.

[1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2)]-anil $C_{18}H_{19}O_4N$ = $\begin{matrix} H_2C—C(C_6H_{11})\cdot CO \\ OC—C(OH)—CO \end{matrix} > N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anilid-(1) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 281) beim Erhitzen auf 210° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_5O_4N$.

1. ***4.5-Dioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [3.4-Dioxy-phthalsäure]-imid, Norhemipinsäureimid*** $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. [Strukturformel: $(HO)_2C_6H_2(CO)_2NH$]

[3.4-Dimethoxy-phthalsäure]-imid, Hemipinsäureimid, Hemipinimid $C_{10}H_9O_4N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>NH$ *(S. 627)*. Wärmetönung der Bildung aus dem Anhydrid des Opiansäureoxims bei 71° und 96°: ROTH, *Z. El. Ch.* **16**, 657. — Spezifische Wärme bei 46° bis 57°: 0,280 cal/g. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1099,0 kcal/Mol.

[3.4-Dioxy-phthalsäure]-anil, Norhemipinsäureanil $C_{14}H_9O_4N$ = $(HO)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hemipinsäure beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid anfangs auf 170°, dann auf 210° (KLEMENC, *B.* **49**, 1374). — F: 226°. Löslich in heißem Wasser und heißem Benzol. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

[6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anil, [4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäure]-anil $C_{15}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. [Strukturformel: HO, $CH_3\cdot O$, O_2N am Ring mit $<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_5$] *B.* Aus [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anilid-(1) sowie aus [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anilid-(2) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 274) beim Kochen mit Xylol (WECSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **32**, 395). Aus [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-methylester-(2)-anilid-(1) beim Erhitzen auf 198° (W., KL.). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 214—215°. Leicht löslich in Benzol.

[6-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-phthalsäure]-anil $C_{17}H_{12}O_7N_2$ = $(O_2N)(CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H<^{CO}_{CO}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anil beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure

(W., Kl., *M.* **32**, 399). Aus den beiden Monoaniliden der 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 274) beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure (W., Kl., *M.* **32**, 397). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 212—213°. Leicht löslich in Benzol. — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol wäßriger Kalilauge anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 60° [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anilid-(2).

2. ***4.7-Dioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [3.6-Dioxy-phthalsäure]-imid*** $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 629)*. *B.* Aus 3-Cyan-hydrochinon-carbonsäure-(2)-methylester beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Brunner, *M.* **34**, 922). — F: 273—274°. Das Krystallwasser entweicht schon beim Aufbewahren an der Luft vollständig. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $PbC_8H_3O_4N + H_2O$. Rote Nadeln.

HO, CO, NH, CO, HO

3. ***5.6-Dioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [4.5-Dioxy-phthalsäure]-imid, Normetahemipinsäureimid*** $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel.

HO, CO, NH, HO, CO

[4.5-Dimethoxy-phthalsäure]-imid, Metahemipinsäureimid, Metahemipinimid $C_{10}H_9O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NH$ *(S. 630)*. *B.* Aus metahemipinsaurem Ammonium durch Erhitzen (Perkin, *Soc.* **109**, 930). Aus Metaopiansäureoxim (Ergw. Bd. X, S. 484) oder Metaopiansäureoxim-anhydrid (Syst. No. 4300) beim Erhitzen auf 130—140° (P., *Soc.* **109**, 929, 930). Bei der Oxydation von Emetin (s. 4. Hauptabt.) mit Kaliumpermanganat (Windaus, Hermanns, *B.* **47**, 1471). — Nadeln (aus Eisessig oder Acetophenon). F: 318° bis 320° (W., H.).

[4.5-Dimethoxy-phthalsäure]-methylimid, N-Methyl-metahemipinimid $C_{11}H_{11}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot CH_3$. *B.* Beim Eindampfen von Metahemipinsäure mit überschüssiger Methylamin-Lösung und Destillieren des Rückstandes (Mason, Perkin, *Soc.* **105**, 2021). Aus 2-Methyl-5.6-dimethoxy-phthalimidin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (M., P., *Soc.* **105**, 2020). Aus 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbaminyl-phenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516) bei der Oxydation mit Bromwasser, mit Permanganat, mit verd. Salpetersäure (M., P.) oder mit Wasserstoffperoxyd in salzsaurer Lösung (P., *Soc.* **109**, 893). Aus dem methylschwefelsauren Salz des Papaveraldin-hydroxymethylats (S. 481) bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (M., P.). — Nadeln (aus Benzol). F: 266—267°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser (M., P.). Die Lösung in Benzol fluoresciert schwach blau.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_4N$.

4.5-Dioxo-2-[4-oxy-phenyl]-3-acetyl-pyrrolidin $C_{12}H_{11}O_4N$ =

OC——CH·CO·CH₃
OC·NH·CH·C₆H₄·OH

bezw. desmotrope Formen.

1-[2-Methoxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-[4-methoxy-phenyl]-3-acetyl-pyrrolidin $C_{20}H_{19}O_5N$ =

OC————CH·CO·CH₃
OC·N(C₆H₄·O·CH₃)·CH·C₆H₄·O·CH₃

B. Beim Behandeln von Acetylbrenztraubensäureäthylester mit Anisaldehyd und o-Anisidin in Benzol (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 289247; *C.* **1916** I, 195; *Frdl.* **12**, 795). — Krystalle. F: 218—220° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Löslich in Alkalien. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure eine Verbindung $C_{20}H_{21}O_5N$ oder $C_{20}H_{23}O_5N$ (Krystalle; F: 189—190°).

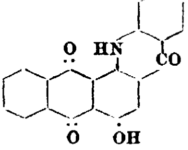
4.5-Dioxo-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-acetyl-pyrrolidin $C_{20}H_{19}O_5N$ =

OC————CH·CO·CH₃
OC·N(C₆H₄·O·CH₃)·CH·C₆H₄·O·CH₃

B. Beim Behandeln von Acetylbrenztraubensäureäthylester mit Anisaldehyd und p-Anisidin in Benzol (Chem. Fabr. Sch., D. R. P. 289247; *C.* **1916** I, 195; *Frdl.* **12**, 795). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164°. Löslich in Alkohol und in Alkalien. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure eine Verbindung $C_{20}H_{21}O_5N$ oder $C_{20}H_{23}O_5N$ (Krystalle von bitterem Geschmack; unterhalb 100° sinternd).

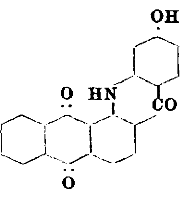
e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_4N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{11}O_4N$.



1. ***2-Oxy-3.4-phthalyl-acridon, 4-Oxy-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon*** $C_{21}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

2-p-Tolylmercapto-3.4-phthalyl-acridon $C_{28}H_{17}O_3NS = HNC_{21}H_9(:O)_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Anilino-4-p-tolylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 712) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in o-Dichlor-benzol auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 248996; *C.* **1912** II, 399; *Frdl.* **11**, 675). Aus 2-Chlor-3.4-phthalyl-acridon (S. 444) und Thio-p-kresol in alkoholisch-alkalischer Lösung oder in Nitrobenzol bei Gegenwart säurebindender Mittel (BASF). — Blauviolette Krystalle. Löslich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, die bald in Rotviolett umschlägt. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe blau.



2. ***6-Oxy-3.4-phthalyl-acridon, 4'-Oxy-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon*** $C_{21}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

6-Methoxy-3.4-phthalyl-acridon $C_{22}H_{13}O_4N = HNC_{21}H_9(:O)_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-4-methoxy-benzoesäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 657) beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Behandeln des entstandenen Säurechlorids mit siedendem Nitrobenzol (Ullmann, Dootson, *B.* **51**, 22). — Weinrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 350° (korr.). Löslich in Nitrobenzol mit roter Farbe, unlöslich in den gebräuchlichen niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe rot.

3. ***7-Oxy-3.4-phthalyl-acridon, 5'-Oxy-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon*** $C_{21}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

7-Methoxy-3.4-phthalyl-acridon $C_{22}H_{13}O_4N = HNC_{21}H_9(:O)_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-3-methoxy-benzoesäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol und Erhitzen des entstandenen Chlorids in Nitrobenzol (Ullmann, Dootson, *B.* **51**, 18). — Violette Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 308° (korr.). Unlöslich in Äther, Aceton und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Nitrobenzol, ziemlich leicht in heißem Pyridin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe violett.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_4N$.

1. **1.3-Bis-[4-oxy-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[4-oxy-cinnamoyl]-indolizin** $C_{26}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

1.3-Bis-[4-methoxy-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[4-methoxy-cinnamoyl]-indolizin („Dianisal-picolid") $C_{28}H_{23}O_4N = NC_8H_5(CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Picolid (S. 409) und Anisaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (Scholtz, Fraude, *B.* **46**, 1077). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 212°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

2. **5-Methyl-1.3-bis-[4-oxy-cinnamoyl]-pyrrocolin; 5-Methyl-1.3-bis-[4-oxy-cinnamoyl]-indolizin** $C_{27}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

5-Methyl-1.3-bis-[4-methoxy-cinnamoyl]-pyrrocolin, 5-Methyl-1.3-bis-[4-methoxy-cinnamoyl]-indolizin („Dianisal-methylpicolid") $C_{29}H_{25}O_4N = NC_8H_4(CH_3)(CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Methyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin (S. 411) und Anisaldehyd (Scholtz, *Ar.* **251**, 675). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 204°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_4N$.

7-Oxy-5.6-phthalyl-1.2-benzo-acridon, 4-Oxy-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-naphthalin-acridon $C_{25}H_{13}C_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

7-p-Tolylmercapto-5.6-phthalyl-1.2-benzo-acridon $C_{32}H_{19}O_3NS = HNC_{25}H_{11}(:O)_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-β-Naphthylamino-4-p-tolylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in o-Dichlor-benzol auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 248996; *C.* **1912** II, 399; *Frdl.* **11**, 676). — Graublaues Pulver. Löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe grünlichblau.

4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_5N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_5O_5N$.

1. ***4.5.6-Trioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [3.4.5-Trioxy-phthalsäure]-imid*** $C_8H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel.

[3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure]-imid $C_{11}H_{11}O_5N = (CH_3\cdot O)_3C_6H<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NH$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure beim Erhitzen (BARGELLINI, MOLINA, *G.* **42** II, 413; *R. A. L.* [5] **21** II, 150). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180°. Sublimiert unter vermindertem Druck bei ca. 220°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroläther. Die alkoh. Lösung fluoresciert grün.

[3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure]-anil $C_{17}H_{15}O_5N = (CH_3\cdot O)_3C_6H<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure]-anhydrid beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin (BARGELLINI, MOLINA, *G.* **42** II, 415; *R. A. L.* [5] **21** II, 150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146° (B., M.), 146° (WINDAUS, *C.* **1911** I, 1638). Sublimiert unter vermindertem Druck bei ca. 220°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Petroläther (B., M.).

2. ***4.5.7-Trioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [3.4.6-Trioxy-phthalsäure]-imid*** $C_8H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel.

[3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure]-imid $C_{11}H_{11}O_5N = (CH_3\cdot O)_3C_6H<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NH$. *B.* Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der 3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure (BARGELLINI, *G.* **44** I, 190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 244° bis 246°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Alkohol in der Hitze. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

[3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure]-anil $C_{17}H_{15}O_5N = (CH_3\cdot O)_3C_6H<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit überschüssigem Anilin (B., *G.* **44** I, 191). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_5N$.

6.7-Dioxy-1.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_9H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{12}H_{11}O_5N = CH_3\cdot NC_9H_3(:O)_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbaminyl-phenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516) beim Kochen mit konz. Salzsäure (MASON, PERKIN, *Soc.* **105**, 2020). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 270—271° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Methanol und Alkohol. Liefert beim Kochen mit Soda-Lösung 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbaminyl-phenylglyoxylsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$.

1. 6.7-Dioxy-1-[4.5-dioxy-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{17}H_{15}O_5N$, Formel I.

Dehydronorcoralydin $C_{21}H_{23}O_5N$, Formel II, s. S. 260.

I. HO· HO· CH_2 CH_2 NH C HC CHO ·OH OH

II. $CH_3·O·$ $CH_3·O·$ CH_2 CH_2 NH C HC CHO ·O·CH_3 O·CH_3

2. 6.7-Dioxy-1-[4.5-dioxy-2-acetyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{18}H_{17}O_5N$, Formel III.

Dehydrocoralydin $C_{22}H_{25}O_5N$, Formel IV, s. S. 261.

III. HO· HO· CH_2 CH_2 NH C HC CO·CH_3 ·OH OH

IV. $CH_3·O·$ $CH_3·O·$ CH_2 CH_2 NH C HC CO·CH_3 ·O·CH_3 O·CH_3

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$.

1. 6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-benzoyl]-isochinolin $C_{16}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

HO· HO· N CO· OH ·OH

6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzoyl]-isochinolin-hydroxymethylat, Papaveraldin-hydroxymethylat, N-Methyl-papaveraldiniumhydroxyd $C_{21}H_{23}O_6N$ = $(HO)(CH_3)NC_9H_4(O·CH_3)_2·CO·C_6H_3(O·CH_3)_2$ *(S. 636)*. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erwärmen von Papaveraldin mit Dimethylsulfat (MASON, PERKIN, *Soc.* **105**, 2016). — Das methylschwefelsaure Salz gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Veratrumsäure, 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbaminyl-phenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516), 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isocarbostyril (S. 471) und N-Methyl-metahemipinimid (S. 478). Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge und Ansäuern der Lösung Veratrumsäure und 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isochinoliniumsulfat. — Jodid $C_{21}H_{22}O_5N·I$. Gelbe Prismen mit $1H_2O$ (aus Methanol), F: 194°; Krystalle mit $3H_2O$, F: 132° (DOBSON, PERKIN, *Soc.* **99**, 136). — Methylschwefelsaures Salz $C_{21}H_{22}O_5N·O·SO_3·CH_3$. Methanolhaltiges, citronengelbes Pulver (aus Methanol). Leicht löslich in Wasser, siedendem Methanol und siedendem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol (M., P.).

2. 2.3.12.13-Tetraoxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin $C_{17}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

HO· HO CH_2 CH_2 N C CO HC ·OH OH

2.3.12.13-Tetramethoxy-9-oxo-16.17-didehydro-berbin („Oxydehydronorcoralydin") $C_{21}H_{21}O_5N = NC_{17}H_9(:O)(O·CH_3)_4$. *B.* Man erwärmt das Chlorid oder das Nitrat des Dehydronorcoralydins (S. 260) mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad und säuert die erhaltene Lösung an (PICTET, CHOU, *B.* **49**, 374). — Gelbe Prismen (aus Benzol oder Xylol). F: 190°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von Salpetersäure violett.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-39}O_5N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{25}H_{11}O_5N$.

1. ***9-Oxy-1.2-dioxo-5.6-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridin*** bezw. ***1.2-Dioxo-5.6-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridon, 3'.4'-Dioxo-3'.4'-dihydro-anthrachinon-2.1(N); 2'.1'(N)-naphthalin-acridon*** $C_{25}H_{11}O_5N$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3) beim Erwärmen mit 1-Amino-anthrachinon und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure bei 80—100° oder mit Chlorsulfonsäure bei 0—10° (CASSELLA & Co., D. R. P. 280712; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 476). — Rotes krystallines Pulver (aus Nitrobenzol). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Färbt Baumwolle aus braunroter Küpe gelbbraun.

2. ***9-Oxy-1.2-dioxo-7.8-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridin*** bezw. ***1.2-Dioxo-7.8-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridon, 3'.4'-Dioxo-3'.4'-dihydro-anthrachinon-1.2(N); 2'.1'(N)-naphthalin-acridon*** $C_{25}H_{11}O_5N$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3) beim Erwärmen mit 2-Amino-anthrachinon in Eisessig auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure bei 80—100° oder mit Chlorsulfonsäure bei 0—10° (CASSELLA & Co., D. R. P. 280712; *C.* **1915** I. 75; *Frdl.* **12**, 475). — Rote Nadeln (aus Toluol oder Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün. — Färbt Baumwolle aus rotbrauner Küpe orangerot.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-43}O_5N$.

9-Oxy-3.4; 5.6-diphthalyl-9.10-dihydro-acridin $C_{29}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

Schwefelsäureester $C_{29}H_{15}O_8NS = HNC_{29}H_{13}(:O)_4 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Das Sulfat entsteht aus 1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-aldehyd-(2) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 115—120° (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1652). — Sulfat $2C_{29}H_{15}O_8NS + H_2SO_4$. Violett.

5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

3'.4'.5'.6'.8' (oder 3'.4'.5'.7'.8')-Pentaoxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin], Alizarinindigblau $C_{17}H_9O_7N$ *(S. 638)*.

S. 638, Z. 17 v. o. statt „(S. 632)" lies „(S. 637)".

IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_2N$.

1. Pyrrolidin-carbonsäure-(2), Pyrrolidin-α-carbonsäure, Prolin $C_5H_9O_2N = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***Linksdrehende Pyrrolidin-α-carbonsäure, l-Prolin*** $C_5H_9O_2N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CO_2H \end{matrix}$ (*S. 2*). *B.* Bei der Verdauung von Gliadin mit Hundemagensaft (E. FISCHER, LONDON, *H.* **73**, 398). Zur Isolierung aus Protein-Hydrolysaten vgl. DAKIN, *Biochem. J.* **12**, 295; VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **9**, 205; ENGELAND, *Z. Biol.* **63**, 470; FOREMAN, *Bio. Z.* **56**, 9; ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **78**, 96. — Liefert beim Eindampfen mit Kaliumcyanat-Lösung und nachfolgenden Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure 1.5-Trimethylen-hydantoin (DAKIN, *Biochem. J.* **12**, 297). — Nachweis s. bei dl-Prolin. — $AgC_5H_8O_2N$. Unbeständige Masse. Schäumt bei 145° auf, schmilzt bei ca. 250° (A., K., *H.* **78**, 126). Unlöslich in Alkohol.

N-Methyl-l-prolin-hydroxymethylat, l-Hygrinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des l-Stachydrins $C_7H_{15}O_3N = \begin{matrix} H_2C\text{——————}CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot \dot{C}H\cdot CO_2H \end{matrix}$ (*S. 3*). *V.* Findet sich in Form des Anhydrids (l-Stachydrin) im Heu von Medicago sativa (Alfalfa) (STEENBOCK, *J. biol. Chem.* **35**, 1), in den Blättern des Pomeranzenbaums (Citrus Bigaradia Risso) (YOSHIMURA, TRIER, *H.* **77**, 300), im Kraut von Galeopsis grandiflora Lam. (Yo., T., *H.* **77**, 298). In den Blüten von Chrysanthemum cinerariifolium (Yo., T., *H.* **77**, 292). — Zur Isolierung aus Pflanzenextrakten vgl. DELEANO, *C.* **1914** II, 647. — Chlorid $C_7H_{14}O_2N\cdot Cl$. Prismen (aus Wasser). F: ca. 235° (Yo., T.), 211—215° (unkorr.) (ST.). 0,23 g lösen sich in ca. 15 cm³ absol. Alkohol (Yo., T.). $[\alpha]_D^{18}$: —26,2° (Wasser; c = 6) (Yo., T.). — $C_7H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. F: 225° (Yo., T.). Beginnt sich von 185° an zu zersetzen (ST.). — $2C_7H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 102°). Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 200° (ST.). — Pikrat $C_7H_{14}O_2N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. F: 195° (Yo., T.), ca. 188° (Zers.) (ST.).

Anhydrid, N-Methyl-l-prolin-methylbetain, l-Hygrinsäure-methylbetain, l-Stachydrin $C_7H_{13}O_2N = \begin{matrix} H_2C\text{——————}CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot \overset{+}{N}(CH_3)_2\cdot \dot{C}H\cdot CO\cdot O \end{matrix}$. *V.* s. im vorangehenden Artikel, *B.* bei der Ammoniumbase des l-Stachydrins, *Hptw. S. 3.* — Schmeckt süßlich (YOSHIMURA, TRIER, *H.* **77**, 298). Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagiert neutral. Wird beim Kochen mit Barytwasser racemisiert.

b) ***Inaktive Pyrrolidin-α-carbonsäure, dl-Prolin*** $C_5H_9O_2N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CO_2H \end{matrix}$ (*S. 4*). *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Gelatine mit Barytwasser auf 100° (E. FISCHER, BOEHNER, *H.* **65**, 118). Aus linksdrehendem Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (F., B., *B.* **44**, 1335). — Liefert bei der Behandlung mit roter rauchender Salpetersäure Oxalsäure (36% der angewandten Prolinmenge) (MÖRNER, *H.* **95**, 277). Gärende Hefe greift beide optischen Komponenten gleich stark an (EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 400). dl-Prolin liefert bei der Fäulnis n-Valeriansäure und δ-Amino-n-valeriansäure (NEUBERG, *Bio. Z.* **37**, 494; ACKERMANN, *Z. Biol.* **57**, 105). — Wird in Soda-Lösung durch Mercuriacetat nur teilweise gefällt (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **40**, 510). Nachweis durch Überführung in Stachydrin: ENGELAND, *Z. Biol.* **63**, 473.

N-Methyl-dl-prolin, dl-Hygrinsäure $C_6H_{11}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$ *(S. 5)*. *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-2-[α-oxy-butyl]-pyrrolidin mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (HESS, EICHEL, UIBRIG, *B.* **50**, 358, 361). Bei der Destillation von dl-Hygrinsäure-äthylester-chlormethylat (SCHULZE, TRIER, *H.* **67**, 88). — $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Erweicht bei 195°; F: 200—205° (Zers.) (SCH., T.).

dl-Hygrinsäuremethylester $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der trocknen Destillation von dl-Stachydrin unter vermindertem Druck (TRIER, *H.* **67**, 328). — Kp_{12}: 69—72°. — Physiologisches Verhalten: T. — $C_7H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Tafeln. F: 84—86°.

N-Methyl-dl-prolin-hydroxymethylat, dl-Hygrinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des dl-Stachydrins $C_7H_{15}O_3N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$ *(S. 5)*. Stachydrin-Gehalt von jungen und alten Pomeranzenblättern (Citrus Bigaradia Risso): SCHULZE, TRIER, *H.* **67**, 67; **76**, 275. — Zur Darstellung aus Stachysknollen und Pomeranzenbaumblättern vgl. SCH., T., *H.* **67**, 51, 60, 67. — Die wäßrige und die alkoholische Lösung des Chlorids geben mit Mercurichlorid eine Fällung (SCH., T., *H.* **67**, 51). — Salze: SCH., T., *H.* **67**, 73. — Chlorid $C_7H_{14}O_2N\cdot Cl$. F: 235° (Zers.). Löslich in 12,6 Tln. Alkohol bei 18°. — Sulfat $(C_7H_{14}O_2N)_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. F: 225° (bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. — $2C_7H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 210—220°. Verwittert an der Luft. — Pikrat. Nadeln. F: 195° bis 196°. — Oxalat $C_7H_{14}O_2N\cdot C_2HO_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105—107°. Sehr schwer löslich in 95%igem Alkohol, unlöslich in kaltem absolutem Alkohol, Chloroform und Äther.

Stachydrin von unbekanntem optischem Verhalten findet sich in Citrus medica (YOSHIMURA, TRIER, *H.* **77**, 300). In den Stengeln und Blättern von Stachys Sieboldii (St. tuberifera) (SCHULZE, T., *H.* **76**, 266). In Betonica officinalis L. (SCH., T., *H.* **76**, 267; **81**, 57). In den Blättern von Chrysanthemum sinense Sabin. (Yo., *H.* **88**, 338). — *B.* Aus Prolin durch Einw. von Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge (ENGELAND, *Z. Biol.* **63**, 473). — $C_7H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 232° (Yo.), 225—226° (Yo., T.), 219° (E.). — Phosphorwolframat $(C_7H_{14}O_2N)_3PO_4 + 12WO_3$. Nadeln und Prismen. Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen: DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 18, 22. — Pikrat $C_7H_{14}O_2N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 195° (Yo., T.).

Anhydrid, N-Methyl-dl-prolin-methylbetain, dl-Hygrinsäure-methylbetain, dl-Stachydrin $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot \overset{+}{N}(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO\cdot \overset{-}{O} \end{array}$ *(S. 6)*. Die Lösungen reagieren neutral (SCHULZE, TRIER, *H.* **67**, 72). — Gibt beim Schmelzen oder Destillieren unter vermindertem Druck dl-Hygrinsäuremethylester, dl-Hygrinsäure und Trimethylamin (SCH., T., *H.* **67**, 73, 328). — Verhalten im menschlichen Organismus: SCH., T., *H.* **67**, 80.

N-Methyl-dl-prolin-äthylester-hydroxymethylat, dl-Hygrinsäure-äthylester-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_3N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$ *(S. 6)*. — $C_9H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 59—60° (SCHULZE, TRIER, *B.* **42**, 4655; *H.* **67**, 86). — Pikrat. Nadeln. F: 94—96° (SCH., T., *H.* **67**, 87).

dl-Prolin-N-[carbonsäure-α-naphthylamid] $C_{16}H_{16}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Aus dl-Prolin und α-Naphthylisocyanat in verd. Natronlauge (NEUBERG, *Bio. Z.* **37**, 499). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser.

2. Carbonsäuren $C_6H_{11}O_2N$.

1. ***Piperidin-carbonsäure-(2), Piperidin-α-carbonsäure, Hexahydropicolinsäure, Pipecolinsäure*** $C_6H_{11}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$. Inaktive Form *(S. 7)*. *B.* Durch Reduktion von Picolinsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Eisessig bei Gegenwart von kolloidalem Platin bei 40° (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **50**, 389). — Acetat $C_6H_{11}O_2N + C_2H_4O_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 219° (Zers.).

Inaktive N-Methyl-piperidin-α-carbonsäure, N-Methyl-dl-pipecolinsäure $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot\overset{|}{C}H\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen des Acetats der dl-Pipecolinsäure mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **50**, 389). Bei der Oxydation von inaktivem N-Methyl-isopelletierin mit Chromtrioxyd in siedender schwefelsaurer Lösung (H., *B.* **52**, 992). Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit Barytwasser (H., *B.* **52**, 996). — Krystalle mit 0,5 H_2O (aus verd. Alkohol). Das Krystallwasser wird beim Erwärmen unter teilweiser Zersetzung abgegeben (H.). Krystalle (aus Alkohol + Äther oder aus Aceton); schmilzt lufttrocken bei 214—215° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig, fast unlöslich in Äther (H.). — Hydrochlorid. F: 205° (H.). — $2C_7H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Krystalle. Verliert beim Trocknen im Vakuum bei 78° 1 Mol H_2O. F: 218—219° (Zers.) (H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Inaktiver N-Methyl-piperidin-α-carbonsäuremethylester, N-Methyl-dl-pipecolinsäuremethylester $C_8H_{15}O_2N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot\overset{|}{C}H\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus N-Methyl-dl-pipecolinsäure beim Umsetzen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methanol (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **51**, 813). — Kp_{21}: 92—95°.

Inaktiver N-Methyl-piperidin-α-carbonsäureäthylester, N-Methyl-dl-pipecolinsäureäthylester $C_9H_{17}O_2N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot\overset{|}{C}H\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus N-Methyl-dl-pipecolinsäure beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **50**, 389). — Basisch riechendes Öl. Kp_{11}: 92—96° (H., L.); Kp_{16}: 101—105° (H., *B.* **52**, 994). Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol (H., L.). — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. Tafeln. F: 204° (Zers.) (H., L., *B.* **51**, 814).

Inaktives N-Methyl-piperidin-α-carbonsäure-hydroxymethylat, N-Methyl-dl-pipecolinsäure-hydroxymethylat $C_8H_{17}O_3N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot\overset{|}{C}H\cdot CO_2H \end{array}$ *(S. 7)*. *B.* Aus dl-Pipecolinsäure durch Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (YOSHIMURA, *H.* **78**, 158). — Hygroskopischer Sirup. Leicht löslich in Alkohol (Yo.). — Chlorid. Prismen. F: 224—225° (Zers.) (Yo.) — $C_8H_{16}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. F: 238—240° (Zers.) (Yo.), 254° (Zers.) (HESS, *B.* **52**, 996). Löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser (Yo.). — Pikrat. Plättchen. F: 181—182°; zersetzt sich bei ca. 235° (Yo.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser (Yo.).

Inaktives N-Methyl-piperidin-α-[carbonsäureäthylester]-hydroxymethylat, N-Methyl-dl-pipecolinsäureäthylester-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_3N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot\overset{|}{C}H\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$ *(S. 8)*. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-dl-pipecolinsäureäthylester und Methyljodid in Alkohol (HESS, *B.* **52**, 995). — $C_{10}H_{20}O_2N\cdot I$. F: 129° bis 131°. — $C_{10}H_{20}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. F: 88°.

2. ***Piperidin-carbonsäure-(3), Piperidin-β-carbonsäure, Hexahydronicotinsäure, Nipecotinsäure, Dihydroguvacin*** $C_6H_{11}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ H_2\overset{|}{C}\cdot NH\cdot\overset{|}{C}H_2 \end{array}$ *(S. 8)*. *B.* Durch Hydrierung von Nicotinsäure in Salzsäure bei Gegenwart von Platin (FREUDENBERG, *B.* **51**, 1679; WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* **104**, 51; *Ar.* **257**, 8). Durch Hydrierung von 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) in Salzsäure oder Essigsäure bei Gegenwart von Platin (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **51**, 819; **52**, 208; F., *B.* **51**, 1680; W., W., *H.* **104**, 51; *Ar.* **257**, 7). — F: 261° (korr.; Zers.) (F.), 252° (Zers.) (H., L., *B.* **52**, 208), 252° (W., W.). — $C_6H_{11}O_2N + HCl$. F: 240—241° (korr.) (F.), 237° (W., W.), 232—234° (geringe Zersetzung) (H., L.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (W., W.). — $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. F: 195° (Zers.) (H., L., *B.* **52**, 208), 193—195° (W., W.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 230—231°; fast unlöslich in Alkohol (W., W.). — $2C_6H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. F: 235° (Zers.) (H., L., *B.* **52**, 208), 233—235° (W., W.), 228—229° (korr.; Zers.) (F.).

Methylester $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot NH\cdot\overset{|}{C}H_2 \end{array}$ *(S. 9)*. *B.* Aus Nipecotinsäure beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (FREUDENBERG, *B.* **51**, 1682). — $C_7H_{13}O_2N + HCl$. Prismen (aus Aceton). F: 131—132° (Zers.).

N-Methyl-piperidin-β-carbonsäure, N-Methyl-nipecotinsäure, Dihydroarecaidin $C_7H_{13}O_2N$ = H_2C—CH_2—$CH\cdot CO_2H$ / $H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2$ *(S. 9)*. *B.* Durch vollständige Hydrierung von salzsaurem Trigonellin (S. 504) bei Gegenwart von Platin (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* **100**, 182). — Verhalten gegen Alkaloid-Reagenzien: W., W., *H.* **100**, 174. — $C_7H_{13}O_2N + HCl$. Körnige Masse. F: 175—178°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Aceton.

N-Methyl-piperidin-β-carbonsäure-hydroxymethylat, N-Methyl-nipecotinsäure-hydroxymethylat, Dihydroarecaidin-hydroxymethylat $C_8H_{17}O_3N$ = H_2C—CH_2—$CH\cdot CO_2H$ / $H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dihydroarecaidin durch Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (YOSHIMURA, *H.* **78**, 157). — Das Anhydrid, erhalten aus dem Chlorid durch Behandlung mit Silberoxyd, bildet hygroskopische, süßlich schmeckende Prismen; leicht löslich in Alkohol. — Chlorid. Prismen. F: 285—287° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen oder Säulen (aus verd. Salzsäure). F: 240—244° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Pikrat. Prismen oder Säulen. F: 175—176°, zersetzt sich bei 240°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

Methylester, Dihydroarecolin-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_3N$ = H_2C—CH_2—$CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2$ *(S. 9)*. Über ein Jodid und ein Chloroaurat, deren Schmelzpunkte wesentlich von den im *Hptw.* angegebenen abweichen, vgl. HESS, LEIBBRANDT, *B.* **52**, 210.

N-p-Toluolsulfonyl-piperidin-β-carbonsäure, N-p-Toluolsulfonyl-nipecotinsäure $C_{13}H_{17}O_4NS$ = H_2C—CH_2—$CH\cdot CO_2H$ / $H_2C\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2$. *B.* Aus Nipecotinsäure beim Behandeln mit p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge unter Zusatz von Äther (FREUDENBERG, *B.* **51**, 1680). — Platten (aus absol. Alkohol). F: 167° (korr.). Löslich in Chloroform, Aceton und warmem Benzol.

3. ***Piperidin-carbonsäure-(4). Piperidin-γ-carbonsäure, Hexahydro-isonicotinsäure, Isonipecotinsäure*** $C_6H_{11}O_2N$ = $H_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2$ / H_2C—NH—CH_2 *(S. 10)*. *B.* Durch Hydrierung von Isonicotinsäure in Essigsäure bei Gegenwart von kolloidalem Platin unter 3 Atm. Überdruck bei 40° (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **50**, 386; **52**, 210; vgl. FREUDENBERG, *B.* **51**, 1681). — F: ca. 326° (korr.; Zers.) (F.), 328° (Zers.) (H., L., *B.* **52**, 207). — Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° und Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Salzsäure N-Methyl-isonipecotinsäuremethylester (H., L., *B.* **50**, 387). — $C_6H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 280° [1]) (H., L., *B.* **52**, 211), 287—289° (korr.) (F.). Löslich in Methanol und Alkohol (H., L., *B.* **52**, 211). — $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Nadeln. F: 213—214° (Zers.) (H., L., *B.* **52**, 207, 211). — $2C_6H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 245° (Zers.) (H., L., *B.* **52**, 207, 211), F: 249° [2]) (korr.; Zers.) (F.). — Acetat $C_6H_{11}O_2N + C_2H_4O_2$. Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 290° (H., L., *B.* **52**, 206 Anm. 10).

N-Methyl-piperidin-γ-carbonsäuremethylester, N-Methyl-isonipecotinsäure-methylester $C_8H_{15}O_2N$ = $H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2$ / H_2C—$N(CH_3)$—CH_2. *B.* Aus dem Hydrochlorid der Isonipecotinsäure beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° und Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Salzsäure (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **50**, 388). — Öl. Kp_{15-16}: 90—93°; reagiert alkalisch; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; reizt zum Husten (H., L., *B.* **50**, 388). — $C_8H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 193° (Zers.) (H., L., *B.* **51**, 810). — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 105° (H., L., *B.* **50**, 388).

N-Methyl-piperidin-γ-carbonsäureäthylester, N-Methyl-isonipecotinsäure-äthylester $C_9H_{17}O_2N$ = $H_2C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2$ / H_2C—$N(CH_3)$—CH_2. *B.* Aus dem Hydrochlorid der Isonipecotinsäure beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° und Kochen des

[1]) Für das Originalpräparat von LADENBURG (*B* **25**, 2773) fanden HESS, LEIBBRANDT (*B.* **52**, 211) als Zersetzungspunkt 290°, FREUDENBERG (*B.* **51**, 1680) 304—306° (korr.).

[2]) Den gleichen Schmelzpunkt fand FREUDENBERG (*B.* **51**, 1680) für das Präparat von LADENBURG (*B* **25**, 2774).

Reaktionsprodukts mit alkoh. Salzsäure (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **51**, 811). — Öl. Kp_{24-25}: 101—102°. Leicht löslich in Wasser. Die Dämpfe reizen zum Husten.

N-p-Toluolsulfonyl-piperidin-γ-carbonsäure, N-p-Toluolsulfonyl-isonipecotinsäure $C_{13}H_{17}O_4NS$ = H_2C—$CH(CO_2H)$—CH_2 / $H_2C\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2$. *B.* Aus Isonipecotinsäure beim Behandeln mit p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge unter Zusatz von Äther (FREUDENBERG, *B.* **51**, 1681). — Blättchen (aus Chloroform + Benzol). F: 170° (korr.).

3. Carbonsäuren $C_8H_{15}O_2N$.

1. *β-[α-Piperidyl]-propionsäure, α-Pipecolylessigsäure* $C_8H_{15}O_2N$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{19}O_2N$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 11)*. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure mit alkoh. Salzsäure (HESS, EICHEL, *B.* **50**, 1196).

Nitril, 2-[β-Cyan-äthyl]-piperidin $C_8H_{14}N_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Pelletierinoxim (S. 269) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Phenetol (H., EI., *B.* **50**, 1194). — Mentholartig riechendes flüchtiges Öl. Kp_{15}: 104—106°. Löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{14}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°.

2. *β-[γ-Piperidyl]-propionsäure, γ-Pipecolylessigsäure* $C_8H_{15}O_2N$ = $H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2$ / H_2C——NH——CH_2.

Äthylester $C_{10}H_{19}O_2N$ = $H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2$ / H_2C——NH——CH_2. *B.* Man reduziert β-[γ-Pyridyl]-acrylsäure mit Natrium und siedendem Amylalkohol und verestert das Reaktionsprodukt mit siedender alkoholischer Salzsäure (RABE, KINDLER, *B.* **52**, 1850). — Piperidinartig riechendes Öl. Kp_{15}: 145° (korr.). Leicht löslich in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — $2C_{10}H_{19}O_2N+2HCl+PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 190° (korr., Zers.).

3. *[6-Methyl-piperidyl-(2)]-essigsäure* $C_8H_{15}O_2N$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidin mit Chromtrioxyd in warmer verdünnter Schwefelsäure (LÖFFLER, REMMLER, *B.* **43**, 2055). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 219—220°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 192—206° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_8H_{15}O_2N+HCl+AuCl_3$. Nadeln. F: 129—131°. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Körnige Krystalle. F: 207°.

4. [3-Äthyl-piperidyl-(4)]-essigsäure, Cincholoipon $C_9H_{17}O_2N$ = $H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH\cdot C_2H_5$ / H_2C——NH——CH_2.

Cincholoipon-äthylester $C_{11}H_{21}O_2N$ = $HNC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 11)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Merochinenäthylester durch Hydrierung in Wasser bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (KAUFMANN, *B.* **46**, 1830). — Kp_{14}: 140°. D: 0,993. $[\alpha]_D^{18}$: —17,2°. — Physiologische Wirkung: KAU. — $C_{11}H_{21}O_2N+HCl$. $[\alpha]_D^{20}$: +5,7° (Wasser; p = 8). — $C_{11}H_{21}O_2N+HBr$. F: 126° (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 154).

Cincholoipon-hydrazid $C_9H_{19}ON_3$ = $HNC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Cincholoipon-äthylester in siedendes Hydrazinhydrat (RABE, *B.* **49**, 2754). — Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

N-Methyl-cincholoipon-äthylester $C_{12}H_{23}O_2N$ = $CH_3\cdot NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Cincholoipon-äthylester und Methyljodid in Äther (KAUFMANN, *B.* **46**, 1831). — Kp_{21}: 139°. — Hydrojodid. Nadeln.

N-Benzoyl-cincholoipon $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von N-Benzoyl-cinchoticin (Syst. No. 3570) mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (KAUFMANN, ROTHLIN, BRUNNSCHWEILER, *B.* **49**, 2305). Aus Cincholoipon durch Benzoylierung (K., R., B.). — Nadeln (aus Essigester + Äther). F: ca. 103°. Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 146—147°. Schwer löslich in heißem Wasser und Petroläther, leichter in Äther, sehr leicht in Alkohol und Chloroform. — Gibt beim Kochen mit Barytwasser Benzoesäure und Cincholoipon.

N-Benzoyl-cincholoipon-nitril $C_{16}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus N-Benzoyl-isonitroso-cinchoticin (Syst. No. 3594) beim Behandeln mit p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge bei 45° (K., R., B., *B.* **49**, 2309; Höchster Farbw., D. R. P. 313321; *C.* **1919** IV, 499; *Frdl.* **13**, 844). — Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 62° (H. F.). Destilliert im Hochvakuum bei 160—165° (K., R., B.). Schwer löslich in Wasser und in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (K., R., B.; H. F.). — Wird beim Erhitzen mit Barytwasser oder 70%iger Schwefelsäure zu Benzoesäure und Cincholoipon verseift.

5. β-[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-propionsäure, Homocincholoipon

$$C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C \text{ ——— } NH \text{ ——— } CH_2 \end{array}.$$

Homocincholoipon-äthylester $C_{12}H_{23}O_2N = HNC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man oxydiert die Dimethylsulfat-Verbindung des N-Benzoyl-cinchoticins (Syst. No. 3570) mit Permanganat-Lösung, verseift dann das hierbei entstehende, nicht näher beschriebene N-Benzoyl-homocincholoipon mit Barytwasser (KAUFMANN, ROTHLIN, BRUNNSCHWEILER, *B.* **49**, 2306) oder besser mit verd. Salzsäure (RABE, KINDLER, *B.* **51**, 1364) und verestert mit siedender alkoholischer Salzsäure. — Blau fluorescierendes Öl. Kp_{11}: 136° (K., R., B.): Kp_{13}: 140° (R., K.). Leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (R., K.).

N-Benzoyl-homocincholoipon-äthylester $C_{19}H_{27}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man oxydiert die Dimethylsulfat-Verbindung des N-Benzoyl-cinchoticins mit Permanganat-Lösung und verestert das entstandene, nicht näher beschriebene N-Benzoyl-homocincholoipon mit alkoh. Salzsäure (RABE, KINDLER, *B.* **51**, 1363). — Rötlichgelbes, grün fluorescierendes Öl. Kp_{13}: 256°.

2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_2N$.

1. Δ^3-Pyrrolin-carbonsäure-(2), Δ^3-Pyrrolin-α-carbonsäure

$$C_5H_7O_2N = \begin{array}{l} HC \text{ ——— } CH \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$$ [1]). *B.* Aus Pyrrol-carbonsäure-(2)-amid durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 35° (E. FISCHER, GERLACH, *B.* **45**, 2455). — Krystalle (aus Alkohol), Säulen (aus Methanol). Schmeckt süß und ganz schwach bitter. F: ca. 235° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, sehr schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen. — Gibt mit Phosphorwolframsäure eine Fällung. — $Cu(C_5H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Tiefblaue Krystalle (aus Wasser). Nimmt beim Austreiben des Krystallwassers einen violetten Ton an.

2. Carbonsäuren $C_6H_9O_2N$.

1. ***1.4.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2), Δ^2-Piperidein-carbonsäure-(2), 1.4.5.6-Tetrahydro-picolinsäure*** $C_6H_9O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH \\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$.

1-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2), 1-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-picolinsäure $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{l} H_2C \quad CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Man erhält den Äthylester, wenn man N-Methyl-dl-pipecolinsäureäthylester mit alkoh. Brom-Lösung kocht, das Reaktionsprodukt mit siedender Natriumäthylat-Lösung behandelt und die entstandene Säure mit alkoh. Salzsäure verestert; beim Verseifen mit Barytwasser entsteht die freie Säure (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **51**, 815). — Tafeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Alkohol + Äther) mit $^1/_2 H_2O$. F: 213—214° (geringe Zersetzung). Sublimiert etwas zwischen 110°

[1]) Vgl. die Anmerkung im *Hptw. Bd. XX, S. 133.*

und 140°. Fast unlöslich in Benzol und Aceton, leicht löslich in absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser mit neutraler Reaktion. — $C_7H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 210°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_7H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Prismen. F: 200°. — $2C_7H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser). F: 220° (Zers.).

Methylester $C_8H_{13}O_2N = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man kocht N-Methyl-dl-pipecolinsäureäthylester mit Brom in absol. Alkohol, behandelt das Reaktionsprodukt mit Natriummethylat-Lösung und verestert die entstandene Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (H., L., *B.* **51**, 814). — Besitzt ähnliche Eigenschaften wie der entsprechende Äthylester. Reduziert sodaalkalische Permanganat-Lösung. Entfärbt Bromwasser.

Äthylester $C_9H_{15}O_2N = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* s. bei der Säure. — Angenehm riechendes Öl. Kp_{17}: 96° (H., L., *B.* **51**, 814). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

2. ***1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), Δ³-Piperidein-carbonsäure-(3), 1.2.5.6-Tetrahydro-nicotinsäure, Guvacin*** $C_6H_9O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH:C\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$ *(S. 14).* *V.* Zum Vorkommen in und zur Isolierung aus Arecanüssen vgl. TRIER, *H.* **85**, 387; WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* **104**, 48; *Ar.* **257**, 5; FREUDENBERG, *B.* **51**, 1676. — Prismen (aus Wasser). F: 293—295° (Zers.) (W., W.); zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 285° (korr.) (F., *B.* **51**, 979). — Liefert bei der Hydrierung in Salzsäure oder Essigsäure bei Gegenwart von Platinmohr Hexahydronicotinsäure (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **51**, 819; **52**, 208; F., *B.* **51**, 1680; W., W.). Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 155—160° Arecaidin (H., L., *B.* **51**, 817), beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und Salzsäure auf 150° dessen Hydrochlorid (F., *B.* **51**, 1677). — Gibt mit den meisten Alkaloidreagenzien Fällungen (W., W.). — $C_6H_9O_2N + HCl$. F: 316° bis 318° (korr.; Zers.) (F., *B.* **51**, 1676). — $C_6H_9O_2N + HBr$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 280° (Zers.) (H., *B.* **51**, 1005). Fast unlöslich in Aceton. — $C_6H_9O_2N + HCl + AuCl_3$. F: 195° bis 197° (Zers.) (W., W.); zersetzt sich bei 197—199° (korr.) (F., *B.* **51**, 979). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 175—178° (W., W., *Ar.* **257**, 7). — $2C_6H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 233° (Zers.) (W., W.).

1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-methylester, 1.2.5.6-Tetrahydronicotinsäuremethylester, Guvacinmethylester, Guvacolin $C_7H_{11}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH:C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$. *V.* In den Arecanüssen (Betelnüssen, von Areca Catechu L.) (MERCK bei HESS, *B.* **51**, 1005). — *B.* Aus Guvacin durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (FREUDENBERG, *B.* **51**, 979, 1675; HESS, *B.* **51**, 1006). — Krystalle. E: 27° (F., *B.* **51**, 980). Kp_{13-14}: 114° (korr.) (F., *B.* **51**, 980). — Liefert bei der Einw. von Methyljodid in Methanol bei 20° Arecolin und Arecolin-jodmethylat (F., *B.* **51**, 980). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 121—122° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfließt an der Luft (F., *B.* **51**, 979). — $C_7H_{11}O_2N + HBr$. Prismen und Würfel (aus Aceton). F: 144—145° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol. — $2C_7H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 211° (korr.; Zers.) (F., *B.* **51**, 979).

1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 1.2.5.6-Tetrahydronicotinsäureäthylester, Guvacinäthylester $C_8H_{13}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Guvacin durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **51**, 818; **52**, 210). — Stark alkalisch reagierendes Öl. Kp_{19}: 116°; sehr leicht löslich in Wasser (H., L., *B.* **51**, 818).

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure, N-Methyl-guvacin, Arecaidin $C_7H_{11}O_2N = \begin{matrix} H_2C—CH=C\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$ *(S. 15).* *B.* Aus Guvacin durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 155—160° (HESS, LEIBBRANDT, *B.* **51**, 817). Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Guvacin mit Formaldehyd-Lösung und Salzsäure auf 150° (FREUDENBERG, *B.* **51**, 1677). — F: 231° (Zers.) (H., L., *B.* **52**, 209). Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* **100**, 174. — $C_7H_{11}O_2N + HBr$. Krystalle (aus Methanol). F: ca. 248—249° (korr.; Zers.) (F.). — $C_7H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. F: 200° (Zers.) (H., L., *B.* **52**, 209), 198—200° (W., W., *H.* **104**, 53; *Ar.* **257**, 11; W., TRIER, Die Alkaloide, 2. Aufl.

[Berlin 1931], S. 1002). — $2C_7H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. F: 220° (Zers.) (H., L., *B.* **52**, 209); zersetzt sich bei 228—229° (korr.) (F., *B.* **51**, 981); F: 234—235° (Zers.) (W., W., *H.* **104**, 53; *Ar.* **257**, 10). — $2C_7H_{11}O_2N + 2HBr + PtBr_4 + H_2O$. Rote Plättchen. Zersetzt sich bei ca. 238° (WEINHAGEN, *H.* **105**, 255).

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-methylester, 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-methylester, Arecolin $C_8H_{13}O_2N$ = $H_2C\cdot CH{=}C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2$ (*S. 15*). Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* **100**, 174; REICHARD, *P. C. H.* **52**, 711; ROSENTHALER, GÖRNER, *Fr.* **49**, 340. — Hydrochlorid. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 419. — $C_8H_{13}O_2N + HBr$. Brechungsindices der Krystalle: B. — $2C_8H_{13}O_2N + 2HBr + PtCl_2Br_2$(?). Dunkelrote Plättchen und Prismen. Zersetzt sich bei ca. 198° (WEINHAGEN, *H.* **105**, 255).

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylat, Arecaidin-hydroxymethylat $C_8H_{15}O_3N$ = $H_2C\cdot CH{=}C\cdot CO_2H$ / $H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2$. *B.* Arecaidin-jodmethylat entsteht beim Erhitzen von Guvacin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 150° (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* **104**, 52; *Ar.* **257**, 8). — Chlorid $C_8H_{14}O_2N\cdot Cl$. Platten (aus Wasser). F: 256—258°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_8H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Plättchen. F: 224—226°. Schwer löslich in Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 174—176°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_8H_{14}O_2NCl + PtCl_4$. Würfel und Prismen. F: 253° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Plättchen. F: 224—225°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-[carbonsäure-(3)-methylester]-hydroxymethylat, 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-methylester-hydroxymethylat, Arecolin-hydroxymethylat $C_9H_{17}O_3N$ = $H_2C\cdot CH{=}C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2$ (*S. 16*). *B.* Das Jodid entsteht aus Guvacinmethylester und Methyljodid in Methanol bei 20° (FREUDENBERG, *B.* **51**, 980).

1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure $C_8H_{13}O_2N$ = $H_2C\cdot CH{=}C\cdot CO_2H$ / $H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2$ (*S. 17*). *B.* Entsteht anscheinend beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Nicotinsäure mit Äthyljodid und wenig Alkohol auf 150°, Überführen des entstandenen Jodids in das Chlorid und darauffolgenden Hydrieren in Gegenwart von Platin (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* **100**, 183). — $C_8H_{13}O_2N + HCl$. F: 230° bis 231°.

1-p-Toluolsulfonyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), N-p-Toluolsulfonyl-guvacin $C_{13}H_{15}O_4NS$ = $H_2C\cdot CH{=}C\cdot CO_2H$ / $H_2C\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2$. *B.* Aus Guvacin und p-Toluolsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (F., *B.* **51**, 981). — Platten (aus Benzol). F: 167—168° (korr.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer löslich in Äther und kaltem Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 1-p-Toluolsulfonyl-3.4-dioxy-piperidin-carbonsäure-(3), mit Ozon in Essigsäure p-Toluolsulfonyl-[imino-essigsäure-β-propionsäure].

1-Nitroso-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), N-Nitroso-guvacin $C_6H_8O_3N_2$ = $H_2C\cdot CH{=}C\cdot CO_2H$ / $H_2C\cdot N(NO)\cdot CH_2$ (*S. 17*). F: 169—170° (korr.; Zers.) (FREUDENBERG, *B.* **51**, 1676).

3. *Derivat einer Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)* $C_6H_9O_2N = HNC_5H_7\cdot CO_2H$ *mit unbekannter Lage der Doppelbindung.*

1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), 1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-nicotinsäure, Tetrahydrotrigonellin $C_7H_{11}O_2N = CH_3\cdot NC_5H_7\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Hydrierung von salzsaurem Trigonellin in Salzsäure bei Gegenwart von Platin (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* **100**, 177). — Prismen (aus Wasser), Plättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther. — Entfärbt Permanganat-Lösung. — Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: W., W., *H.* **100**, 174. — $C_7H_{11}O_2N + HCl$. F: 255—257° (Zers.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 190—193°. — $2C_7H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 222—223° (Zers.).

1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-methylester, 1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-nicotinsäuremethylester, Tetrahydrotrigonellin-methylester $C_8H_{13}O_2N = CH_3\cdot NC_5H_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrahydrotrigonellin beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (W., W., *H.* **100**, 178). — Hydrochlorid. Öl. — $C_8H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 134—135°. — Chloroplatinat. Nadeln (aus Wasser). F: 192—193°.

1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylat, Tetrahydrotrigonellin-hydroxymethylat $C_8H_{15}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_5H_7\cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Tetrahydrotrigonellin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 140—150° (W., W., *H.* **100**, 179). — Chloroaurat. Prismen (aus verd. Salzsäure). F: ca. 225—230°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 205° bis 208°. — $2C_8H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 254° (Zers.). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser).

3. Nortropan-carbonsäure-(2) $C_8H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—CH—CH·CO2H
 |   NH  CH2
H2C—CH—CH2
```

Nortropan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{10}H_{17}O_2N = HNC_7H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von Nortropen-(2)-carbonsäure-(2)-äthylester in Gegenwart von kolloidalem Palladium (v. Braun, E. Müller, *B.* **51**, 249; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 853). — Schwach basisch riechendes Öl. Kp_{19}: 135° bis 137° (v. B., M.). D_4^{19}: 1,0856 (v. B., M.). $[\alpha]_D^{19}$: +5,9° (v. B., M.). Schwer löslich in Wasser (v. B., M.). — $C_{10}H_{17}O_2N + HCl$. F: 149—150° (v. B., M.). Leicht löslich in Alkohol. Hygroskopisch. — Chloroaurat. Krystalle. F: 110° (v. B., M.).

Tropan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{11}H_{19}O_2N = CH_3\cdot NC_7H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Ist in 2 stereoisomeren Formen erhalten worden.

a) Verbindung von Willstätter *(S. 18)*. $[\alpha]_D^{17}$: +11,6° (v. Braun, E. Müller, *B.* **51**, 240). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Homotropin (v. B., M.; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 296742; *C.* **1917** I, 612; *Frdl.* **13**, 856).

b) Verbindung von v. Braun, Müller. *B.* Bei der Reduktion von Ekgonidinäthylester in Methanol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (v. Braun, E. Müller, *B.* **51**, 239). — Kp_{12}: 127—129°. $[\alpha]_D^{17}$: +6,8°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Homotropin (v. B., M.; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 296742; *C.* **1917** I, 612; *Frdl.* **13**, 856). — $C_{11}H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 167°.

Tropan-[carbonsäure-(2)-äthylester]-hydroxymethylat $C_{12}H_{23}O_3N = (HO)(CH_3)_2\cdot NC_7H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(vgl. S. 18)*. — Jodid $C_{12}H_{22}O_2N\cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung von v. Braun, Müller und Methyljodid (v. B., M., *B.* **51**, 240). Nadeln (aus Alkohol). F: 219°.

8-[γ-Benzoyloxy-propyl]-nortropan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Nortropan-carbonsäure-(2)-äthylester durch Erhitzen mit Benzoesäure-[γ-brom-propylester] in Benzol auf dem Wasserbad (v. Braun, E. Müller, *B.* **51**, 250; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 851). — Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. B., M.; Chem. W. G.). — Wirkt anästhetisch (Wichura, *C.* **1919** I, 765). — $C_{20}H_{27}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 142°; leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (v. B., M.; Chem. W. G.). — Chloroaurat. F: 127—128°; schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol (v. B., M.; Chem. W. G.). — Chloroplatinat. Orangegelbe Krystalle. F: 94—95°; schwer löslich in Wasser und Alkohol (v. B., M.; Chem. W. G.).

```
H2C—CH——————————CH·CO2·C2H5
 |   N·[CH2]3·O·CO·C6H5  CH2
H2C—CH——————————CH2
```

4. Carbonsäuren $C_9H_{15}O_2N$.

1. *[3-Äthyliden-piperidyl-(4)]-essigsäure* $C_9H_{15}O_2N =$

```
H2C·CH(CH2·CO2H)·C:CH·CH3
H2C————NH————CH2
```

. Diese Konstitution kommt auf Grund der Arbeit von Léger, *C. r.* **166**, 256; *Bl.* [4] **23**, 143; *A. ch.* [9] **14**, 181 über die Konstitution des Allocinchonins dem im *Hptw. S. 19, 20* beschriebenen Allomerochinenen zu.

2. *[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-essigsäure, Merochinen* $C_9H_{15}O_2N =$

```
H2C·CH(CH2·CO2H)·CH·CH:CH2
H2C————NH————CH2
```

.

Merochinen-äthylester $C_{11}H_{19}O_2N = HNC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 19)*. Physiologisches Verhalten: KAUFMANN, *B*. **46**, 1830.

Merochinen-nitril $C_9H_{14}N_2 = HNC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 19)*. *B*. In sehr geringer Menge aus Isonitroso-chinotoxin (Syst. No. 3636) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen der Reaktions-Lösung mit Eiswasser (RABE, MILARCH, *A*. **382**, 367).

N-Methyl-merochinen-nitril $C_{10}H_{16}N_2 = CH_3\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 20)*. *B*. Aus Isonitroso-methylchinotoxin (Syst. No. 3636) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (R., M., *A*. **382**, 368).

N-Acetyl-merochinen-nitril $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B*. Man behandelt Chinotoxin (Syst. No. 3635) mit Acetylchlorid, setzt das Reaktionsprodukt mit Amylnitrit und Natriumalkoholat um und schüttelt dann mit Benzoylchlorid und Natronlauge bei ca. 40° (Höchster Farbw., D. R. P. 313321; *C*. **1919** IV, 499; *Frdl*. **13**, 844). — Öl. Schwer löslich in Wasser und Ligroin.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_5H_5O_2N$.

1. *Pyrrol-carbonsäure-(2), Pyrrol-α-carbonsäure* $C_5H_5O_2N$ = $\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 22)*. *B*. Durch Verseifen des Propylesters mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ODDO, MOSCHINI, *G*. **42** II, 254). Neben 2-Acetyl-pyrrol beim Kochen von Di-α-pyrroyl-methan mit 40%iger Kalilauge (ODDO, DAINOTTI, *G*. **42** I, 723). — $Mg(C_5H_4O_2N)_2 + 2H_2O$. Krystalle (POLLACCI, ODDO, *G*. **45** II, 198). Einfluß auf die Bildung von Chlorophyll in der Pflanze: P., O.

Pyrrol-α-carbonsäure-methylester $C_6H_7O_2N = HNC_4H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 23)*. *B*. Aus dem Chlorid bei der Einw. von eiskaltem Methanol (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B*. **44**, 3168). Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Chlorameisensäuremethylester in wasserfreiem Äther (ODDO, MOSCHINI, *G*. **42** II, 252). — Kp_{20-30}: 120—130° (O., M.); Kp_{12-16}: 115—120° (F., VAN S.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol eine mit Wasserdampf sehr schwer flüchtige Base, die mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag gibt (F., VAN S.).

Pyrrol-α-carbonsäure-äthylester $C_7H_9O_2N = HNC_4H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 23)*. *B*. Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Chlorameisensäureäthylester in Äther (ODDO, *G*. **42** II, 253; TSCHELINZEW, KARMANOW, Ж. **47**, 164; *C*. **1916** I, 789).

Pyrrol-α-carbonsäure-propylester $C_8H_{11}O_2N = HNC_4H_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B*. Bei der Einw. von Chlorameisensäurepropylester auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G*. **42** II, 253). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{50}: 164—167°.

Pyrrol-α-carbonsäure-isobutylester $C_9H_{13}O_2N = HNC_4H_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B*. Bei der Einw. von Chlorameisensäureisobutylester auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G*. **42** II, 254). — Flüssigkeit. Kp_{70}: 119—122°.

Pyrrol-α-carbonsäure-isoamylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4H_3\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B*. Bei der Einw. von Chlorameisensäureisoamylester auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G*. **42** II, 254). — Flüssigkeit. Kp_{100}: 186—190°.

Pyrrol-α-carbonsäure-chlorid, α-Pyrroylchlorid $C_5H_4ONCl = HNC_4H_3\cdot COCl$. *B*. Aus Pyrrol-α-carbonsäure beim Behandeln mit Thionylchlorid (ODDO, MOSCHINI, *G*. **42** II, 251) oder mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B*. **44**, 3167). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). Sintert von 110° an unter Dunkelfärbung; gibt bei höherer Temperatur eine schwarze Masse (F., VAN S.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Äther, löslich in Ligroin (F., VAN S.). Wird an feuchter Luft rasch zersetzt (F., VAN S.). — Liefert mit Pyrrolmagnesiumchlorid in Äther Di-α-pyrryl-keton (TSCHELINZEW, SKWORZOW, Ж. **47**, 172; *C*. **1916** I, 789).

Pyrrol-α-carbonsäure-amid $C_5H_6ON_2 = HNC_4H_3\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 23)*. *B*. Aus dem Methylester (s. o.) beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 155—160° (ODDO, MOSCHINI, *G*. **42** II, 255). Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniak in äther. Lösung (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B*. **44**, 3169). — Krystalle (aus Wasser). F: 176,5° (korr.) (F., VAN S.), 176° (O., M.). Schwer löslich in Toluol (O., M.). — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf 35° Δ^3-Pyrrolin-carbonsäure-(2) (F., GERLACH, *B*. **45**, 2454).

Pyrrol-α-carbonsäure-anilid $C_{11}H_{10}ON_2$ = $HNC_4H_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pyrrol-α-carbonsäure-chlorid und Anilin in Äther (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B.* **44**, 3170). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 153—154° (korr.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Petroläther, schwer in siedendem Wasser.

Pyrrol - α - carbonsäure - carboxymethylamid, α - Pyrroylglycin $C_7H_8O_3N_2$ = $HNC_4H_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Behandeln mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B.* **44**, 3171). — Krystalle (aus Wasser). F: 167° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwerer in Äther, ziemlich schwer in Chloroform, schwer in Petroläther.

Äthylester $C_9H_{12}O_3N_2$ = $HNC_4H_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\,C_2H_5$. *B.* Aus Pyrrol-α-carbonsäure-chlorid und Glycinäthylester in Äther (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B.* **44**, 3170). — Blättchen (aus Benzol oder Wasser). F: 118° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther.

α-Pyrryl-formhydroxamsäure, N-α-Pyrroyl-hydroxylamin bezw. **α-Pyrryl-formhydroximsäure** $C_5H_6O_2N_2$ = $HNC_4H_3\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $HNC_4H_3\cdot C(OH){:}N\cdot OH$. *B.* Aus Pyrrol-α-carbonsäure-methylester und Hydroxylamin in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 101). — Prismen (aus Äther). F: 112—113° (Zers.). — Gibt mit Eisenchlorid zuerst eine rote, dann eine violette und schließlich eine veilchenblaue Färbung. Gibt mit Kupferacetat einen gelbgrünen krystallinen Niederschlag.

N-Methyl-pyrrol-α-carbonsäure $C_6H_7O_2N$ = $CH_3\cdot NC_4H_3\cdot CO_2H$ *(S. 24)*. *B.* Aus N-Methyl-α-pyrrolaldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd in Wasser bei 100° oder mit Kaliumpermanganat (E. FISCHER, *B.* **46**, 2510).

3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_4N_2$ = $\begin{matrix}HC-\!\!-\!\!-C\cdot NO_2\\ \| \qquad\quad \|\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$ *(S. 27)*. *B.* Zur Bildung vgl. HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37**, 2548. — F: 146°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Naphthalin im Rohr 3-Nitropyrrol und dessen Dimeres (S. 41) (H., H., *Am. Soc.* **37**, 2550). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid β.β-Dinitro-pyrokoll (Syst. No. 3593) (H., H., *Am. Soc.* **38**, 1069).

Methylester $C_6H_6O_4N_2$ = $HNC_4H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit Methyljodid (HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37**, 2549). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_4N_2$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C-\!\!-\!\!-CH\\ \| \qquad\quad \|\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$ *(S. 27)*. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit heißer 20%iger Kalilauge (HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37**, 2547). Aus β'.β'-Dinitro-pyrokoll (Syst. No. 3593) durch Kochen mit konz. Kalilauge (H., H., *Am. Soc.* **38**, 1071). — Farblose Nadeln mit $1\,H_2O$ (aus Wasser). — Liefert beim Erhitzen mit Naphthalin im Rohr 3-Nitro-pyrrol und dessen Dimeres (S. 41) (H., H., *Am. Soc.* **37**, 2550). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid β'.β'-Dinitro-pyrokoll (H., H., *Am. Soc.* **38**, 1071). — $KC_5H_3O_4N_2$. Hellgelbe Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (H., H., *Am. Soc.* **37**, 2548). — $AgC_5H_3O_4N_2$. Gelber flockiger Niederschlag (H., H.).

Methylester $C_6H_6O_4N_2$ = $HNC_4H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 27)*. *B.* Durch kurzes Erwärmen von äquimolekularen Mengen Natrium-nitromalondialdehyd und Glycinmethylester-hydrochlorid in 65%igem Alkohol und Behandeln der Reaktionslösung mit wenig 20%iger Natronlauge bei 50° (HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37**, 2547). — Prismen (aus Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

Äthylester $C_7H_8O_4N_2$ = $HNC_4H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [β-Nitro-β-formyl-äthyliden]-aminoessigsäure-äthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 473) bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 50° (HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37**, 2546). — Prismen (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

5-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_4N_2$ = $\begin{matrix}HC-\!\!-\!\!-CH\\ \| \qquad\quad \|\\ O_2N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$ *(S. 27)*. *B.* Beim Erwärmen von α'.α'-Dinitro-pyrokoll (Syst. No. 3593) mit Alkali (HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37**, 2549; **38**, 1070). — Farblose Nadeln mit $1\,H_2O$ (aus Wasser). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in Chloroform, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid α'.α'-Dinitro-pyrokoll (H., H., *Am. Soc.* **38**, 1070).

2. ***Pyrrol-carbonsäure-(3), Pyrrol-β-carbonsäure*** $C_5H_5O_2N$ = HC——C·CO_2H ‖ ‖ HC·NH·CH (*S. 27*). *B.* Beim Erhitzen von Pyrrolmagnesiumbromid im Kohlendioxyd-Strom auf 250—270° (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 255).

2. Carbonsäuren $C_6H_7O_2N$.

1. ***1.2-Dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), 1.2-Dihydro-picolinsäure*** $C_6H_7O_2N$ = HC·CH:CH ‖ HC·NH·CH·CO_2H.

1-[α-Phenylimino-benzyl]-1.2-dihydro-picolinsäure-nitril (?), 1-[α-Phenylimino-benzyl]-2-cyan-1.2-dihydro-pyridin (?) $C_{19}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus je 1 Mol Benzoesäure-phenylimid-chlorid, wasserfreier Blausäure und Pyridin (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 756). — $C_{19}H_{15}N_3$ + HCl. Gelbe Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 253°. Die krystallwasserhaltigen Prismen verwittern an der Luft. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. — Pikrat $C_{19}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Prismen (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

HC⟨CH=CH / N — CH·CN (?)⟩ ; C_6H_5·C:N·C_6H_5

2. ***2-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_6H_7O_2N$ = HC——C·CO_2H ‖ ‖ HC·NH·C·CH_3 (*S. 28*). *B.* Beim Verseifen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (BENARY, *B.* **44**, 495). — F: 168° (Zers.).

Äthylester $C_8H_{11}O_2N = HNC_4H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und α.β-Dichlor-diäthyläther in wäßr. Ammoniak (BENARY, *B.* **44**, 495). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 78—79°. Kp_{30}: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Löst sich in konz. Salpetersäure mit rotvioletter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Aceton und wenig konz. Salzsäure β.β-Bis-[5-methyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-propan (Syst. No. 3670) (H. FISCHER, ZIMMERMANN, *H.* **89**, 165).

3. ***4-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_6H_7O_2N$ = CH_3·C——C·CO_2H ‖ ‖ HC·NH·CH (*vgl. S. 28*). *B.* Aus 4-Methyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) durch Kochen mit 20%iger Kalilauge (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 71). — Flocken (aus Äther). F: 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 3-Methyl-pyrrol.

3. Carbonsäuren $C_7H_9O_2N$.

1. ***2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_7H_9O_2N$ = CH_3·C——C·CO_2H ‖ ‖ HC·NH·C·CH_3 (*S. 28*). *B.* Neben dem Äthylester aus Acetessigester und salzsaurem Aminoaceton in 20%iger Natronlauge (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 70). — F: 183° (P., H.). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung eine rote Färbung (H. FISCHER, MEYER-BETZ, *H.* **75**, 237).

Äthylester $C_9H_{13}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 28*). *B.* s. o. bei der Säure. — Krystalle (aus Petroläther). F: 75—76° (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 70). — Liefert bei der Einw. von Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure Bis-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-methan (Syst. No. 3670) (P., STOCK, DORMANN, *B.* **47**, 1130; P., KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2544); reagiert analog mit Acetaldehyd (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **87**, 264). Kondensiert sich mit 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) in Gegenwart von konz. Salzsäure zu [2.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrroleninyliden-(2)]-methan (P., K., W., *B.* **47**, 2541). Gibt beim Erhitzen mit 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und Formaldehyd in alkoholisch-wäßriger Salzsäure [3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-methan (F., B., *H.* **87**, 261); reagiert analog mit 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol und mit 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (F., B.). — Verhalten im Organismus des Kaninchens: F., MEYER-BETZ, *H.* **75**, 237.

2. ***2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)*** $C_7H_9O_2N$ = HO_2C·C——C·CH_3 ‖ ‖ HC·NH·C·CH_3. *B.* Aus dem Äthylester beim Verseifen (PILOTY, WILKE, *B.* **45**, 2588). Bei 20-stündigem Kochen von 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) mit 20%iger Kalilauge (P., W., *B.* **45**, 2587; P., HIRSCH, *A.* **395**, 73). — Krystalle (aus Wasser). F: 188° (P., W.; P., H.). — Liefert beim Erhitzen auf 190—195° im Kohlendioxyd-

Strom 2.3-Dimethyl-pyrrol und geringe Mengen Bis-[2.3-dimethyl-pyrrol] (S. 42) (P., H.; P., W.). Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Phosphoroxychlorid in Petroläther erhält man [2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid (s. u.) (P., W., BLÖMER, *A*. **407**, 13). 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) gibt bei der Einw. von Phosphortrichlorid bei Zimmertemperatur und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol neben geringen Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{22}O_4N_2$ (s. u.) 4.7-Dioxo-2.3.4'.5'-tetramethyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol] $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3593) (P., W., BL., *A*. **407**, 17); letztgenannte Verbindung entsteht auch unter der Einw. von Phosphorpentachlorid ohne Verdünnungsmittel, während sich in Gegenwart von Petroläther [2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid bildet (P., W., BL., *A*. **407**, 15). 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) gibt mit Pikrinsäure das Pikrat der dimeren 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) (s. u.) (P., W., *B*. **46**, 1603). Liefert mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung bei der Einw. von wenig konz. Salzsäure das Anhydrid des Bis-[4.5-dimethyl-3-carboxy-pyrryl-(2)]-methans (Syst. No. 3670) (P., STOCK, DORMANN, *B*. **47**, 1129). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man 4.7-Dioxo-2.3.4'.5'-tetramethyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol und Essigsäure-[2.3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid; dieses Anhydrid entsteht bei der Einw. von Acetylchlorid auf 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) in Gegenwart von Pyridin in Äther als einziges Produkt, während sich bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Kaliumsalz der Säure in kaltem Petroläther daneben wenig [2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid bildet (P., W., *B*. **46**, 1599; P., W., BL., *A*. **407**, 9, 11, 12). Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Essigester entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{22}O_5N_2$ (s. u.) (P., W., BL., *A*. **407**, 14).

Dimere 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4), Bis-[2.3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)] $C_{14}H_{18}O_4N_2 = (C_7H_9O_2N)_2$. *B*. Das Pikrat entsteht bei der Umsetzung von 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) mit Pikrinsäure in Essigester + Petroläther (PILOTY, WILKE, *B*. **46**, 1603). — Pikrat $C_{14}H_{18}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Stäbchen (aus Essigester + Petroläther). F: 143°. Wird durch kalte Lösungsmittel gespalten.

Verbindung $C_{16}H_{22}O_4N_2$ $\left[= \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO\cdot O \quad HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\text{———}C(OH)\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \end{matrix} + C_2H_5\cdot OH\ ?\right]$. *B*. In geringer Menge bei der Einw. von Phosphortrichlorid auf 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) bei Zimmertemperatur und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A*. **407**, 18). — Citronengelbe Platten und Säulen (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 80° heller. F: ca. 250° (Zers.). Löslich in Säuren, mit gelber Farbe; die Farbe verschwindet bei Zusatz von Alkali und kehrt beim Ansäuern der Lösung wieder.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_5N_2$. *B*. Aus 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Pyridin in Essigester (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A*. **407**, 14). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 140—150°. — Liefert beim Erhitzen auf 250° 4.7-Dioxo-2.3.4'.5'-tetramethyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol] (Syst. No. 3593).

2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_9H_{13}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Beim Erhitzen von 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 225° (PILOTY, WILKE, *B*. **45**, 2588). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser. — Gibt mit Pikrinsäure eine in roten Platten krystallisierende Verbindung (P., W., *B*. **46**, 1603).

Essigsäure-[2.3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid $C_9H_{11}O_3N = HNC_4H(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) in Gegenwart von Pyridin in Äther oder auf ihr Kaliumsalz in kaltem Petroläther (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A*. **407**, 11). Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) mit Acetanhydrid (P., W., BL., *A*. **407**, 10). — Lockere Masse (aus Äther + Petroläther). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 145° erhitztes Bad sofort, erstarrt wieder und schmilzt dann unscharf bei 180° unter Zersetzung. — Geht beim Erhitzen auf 150° in das nachstehende Anhydrid über.

[2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid $C_{14}H_{16}O_3N_2 = [HNC_4H(CH_3)_2\cdot CO]_2O$. *B*. Aus dem Kaliumsalz der 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Petroläther oder, neben Essigsäure-[2.3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid (s. o.) beim Behandeln mit Acetylchlorid in kaltem Petroläther (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A*. **407**, 12, 13). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) in Petroläther (P., W., BL., *A*. **407**, 16). — Tafeln und Prismen (aus Alkohol). F: 236°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Kochen mit Petroläther oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid in 4.7-Dioxo-2.3.4'.5'-tetramethyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol] $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3593) über.

1.2.3-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) $C_8H_{11}O_2N = CH_3\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit konz. Kalilauge (PILOTY, WILKE, *B.* **46**, 1601). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 229° (Bräunung). — Gibt mit Pikrinsäure ein in roten Prismen krystallisierendes anomales Pikrat (P., W.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 4.7-Dioxo-1.2.3.1'.4'.5'-hexamethyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol] (Syst. No. 3593) (P., W., BLÖMER, *A.* **407**, 28).

Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = CH_3\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf die Kaliumverbindung des 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylesters in Benzol (PILOTY, WILKE, *B.* **46**, 1601). — Prismen (aus Wasser). F: 52°.

1-Äthyl-2.3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) $C_9H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Diäthylsulfat auf die Kaliumverbindung des 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylesters in Benzol und Verseifung des entstandenen Esters mit siedender konzentrierter Alkalilauge (PILOTY, WILKE, *B.* **46**, 1600). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Liefert bei der trocknen Destillation im Kohlendioxyd-Strom 1-Äthyl-2.3-dimethyl-pyrrol. Gibt mit Pikrinsäure ein in roten Prismen krystallisierendes anomales Pikrat.

1-Acetyl-2.3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf die Kaliumverbindung des 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylesters in Toluol (PILOTY, WILKE, *B.* **45**, 2589). — Rötliche Nadeln (aus Petroläther). F: 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen in Benzol im Rohr auf 270—280° und Verseifen des Reaktionsprodukts 2.3-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(4) (P., W., BLÖMER, *A.* **407**, 14).

3. ***3.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(2)*** $C_7H_9O_2N = \begin{matrix} HC & \!\!-\!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 29)*. *B.* Durch Oxydation von 3.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(2) mit Kaliumpermanganat in Aceton (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 199; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 277).

4. ***2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_7H_9O_2N = \begin{matrix} HC & \!\!-\!\!-\!\!-\!\! & C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 29)*. Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-alkoholischer Salzsäure [Benzolsulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] (Syst. No. 3366) (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **76**, 482).

Äthylester $C_9H_{13}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 29)*. Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 176, 182; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 222, 408. Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210—220° 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 15). Gibt mit Fomaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure Bis-[2.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(3)]-methan (Syst. No. 3670) (F., B., *H.* **87**, 259). Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-alkoholischer Salzsäure [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 3366) (F., B., *H.* **76**, 481). Kondensiert sich mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure zu [3.5-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-[2.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(3)]-methan (Syst. No. 3670) (F., B., *H.* **87**, 258). — Verhalten im Organismus des Kaninchens: F., MEYER-BETZ, *H.* **75**, 238.

1.2.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = CH_3\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 29)*. Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 176; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 226.

1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 30)*. Verhalten im Organismus des Kaninchens: H. FISCHER, MEYER-BETZ, *H.* **75**, 239.

Äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 30)*. Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 176; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 229.

1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_7H_9O_3N = HO\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 30)*. Das beim Erhitzen auf 140° nach KNORR (*A.* **236**, 302) entstehende dickflüssige Öl ist nicht 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol, sondern ein Polymerisationsprodukt; 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol bildet sich schon bei kurzem Kochen der Säure mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **158**, 1687).

Äthylester $C_9H_{13}O_3N = HO\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 30)*. F: 61° (BLAISE, *C. r.* **158**, 1687). — Natriumverbindung. Nadeln. Gegen Wasser ziemlich beständig.

1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (?) $C_9H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?) *(S. 30)*. Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 176; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 227.

1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. KORSCHUN, ROLL, *Bl.* [4] **33** [1923], 59. — *B.* Aus α-Acetonyl-acetessigester und Semicarbazid in alkoh. Lösung (BORSCHE, SPANNAGEL, *A.* **331**, 315). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230° (B., Sp.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50° und 98°: K., *Bl.* [4] **19**, 177, 182; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 229, 411.

4. Carbonsäuren $C_8H_{11}O_2N$.

1. ***2-Methyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4)*** $C_8H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} HO_2C \cdot C & — & C \cdot C_2H_5 \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit 50%iger Kalilauge (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 36). — Tafeln (aus Chloroform). F: 128°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Essigester, ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum über den Schmelzpunkt 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 170° entsteht 4.7-Dioxo-2.5'-dimethyl-3.4'-diäthyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol] (Syst. No. 3593).

Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4H(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Methyl-4-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) durch Erhitzen auf 210° im Kohlendioxyd-Strom (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 36). — Rosa Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 108°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol und Essigester, unlöslich in Petroläther und Wasser.

1.2-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4) $C_9H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NC_4H(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylesters beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Benzol und Verseifen des entstandenen Esters mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 38). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 230° im Kohlendioxyd-Strom 1.2-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 170° 4.7-Dioxo-1.2.1'.5'-tetramethyl-3.4'-diäthyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol].

2. ***[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-essigsäure*** $C_8H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} HC & — & C \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(5) beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1924; F., RÖSE, *H.* **91**, 187). Die im Vakuum erhaltenen Krystalle verharzen an der Luft schnell. — Gibt beim Erhitzen auf 180—200° 2.3.5-Trimethyl-pyrrol (F., R.). Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung (F., B.). Liefert mit p-Diazobenzolsulfonsäure [4-(4-Sulfo-phenylhydrazono)-3.5-dimethyl-pyrroleninyl-(2)]-essigsäure (S. 573) (F., B.).

3. ***2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_8H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} CH_3 \cdot C & — & C \cdot CO_2H \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Äthylester beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2762). — Zersetzt sich bei 198°. — Gibt beim Erhitzen im Stickstoff- oder Wasserstoff-Strom 2.3.5-Trimethyl-pyrrol.

Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 31)*. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Isonitroso-methyläthylketon und Acetessigester bei der Einw. von Zinkstaub in Eisessig (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2762). Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(5) auf den Schmelzpunkt (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1924). — Nadeln (aus Methanol). F: 104—105° (K., H.). — Liefert beim Behandeln mit starker Schwefelsäure zuerst bei Eiskühlung, schließlich auf dem Wasserbad 2.3.5-Trimethyl-pyrrol (HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1871; vgl. F., B., *B.* **45**, 469). Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 200—225° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol, mit Natriumäthylat-Lösung auf 215—230° Phyllopyrrol (S. 51) (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 654, 656).

1.2.4.5-Tetramethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot NC_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 177; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 233.

1-Amino-2.4.5-trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{16}O_2N_2 = H_2N\cdot NC_4(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 177; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 234.

1-Ureido-2.4.5-trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.β-Diacetyl-buttersäure-äthylester und Semicarbazid-acetat in Wasser (KORSCHUN, ROLL, *C.* **41** I, 189). — Schmilzt nicht unterhalb 210° (K., R.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge bei 50° und 98°: K., *Bl.* [4] **19**, 177; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 236, 413.

4. ***Nortropen-(2)-carbonsäure-(2), Anhydronorekgonin, Norekgonidin*** $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge aus Anhydroekgonin-äthylester beim Behandeln mit Bromcyan in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 249; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139, 301870; *C.* **1917** II, 714; **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 851, 854). Aus O-Benzoyl-N-cyan-nor-l-ekgonin-methylester beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 247; Ch. W. Grenzach, D. R. P. 301870). — F: 254—255° (v. B., M.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (v. B., M.). — Entfärbt Kaliumpermanganat sofort (v. B., M.). — $C_8H_{11}O_2N + HCl$. F: 257° (v. B., M.), 256° (Ch. W. Grenzach). Leicht löslich in Wasser (v. B., M.; Ch. W. Grenzach) und Alkohol, unlöslich in Äther (Ch. W. Grenzach). — Chloroaurat. Gelbe Blättchen. F: 204° (v. B., M.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Schwärzt sich von 240° an, schmilzt bei 251° (v. B., M.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

```
H2C—CH—C·CO2H
 |   NH  CH
H2C—CH—CH2
```

Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_7H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Norekgonidin und siedendem Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 248; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 851). — Basisch riechendes Öl. Kp_{25}: 157° (v. B., M.); Kp_{20}: 148—151° (Ch. W. Grenzach). In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (v. B., M.), leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Ch. W. Grenzach). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol Nortropan-carbonsäure-(2)-äthylester (v. B., M.; Ch. W. Grenzach). — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt gegen 145° (v. B., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol; sehr hygroskopisch. — Chloroaurat. Gelbe Blättchen. F: 133°.

Tropen-(2)-carbonsäure-(2), Anhydroekgonin, Ekgonidin $C_9H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 31*).

S. 31, Z. 23 v. o. statt „BORMER, *A.* **422** [1920]" *lies* „BOMMER, *A.* **422** [1921]".

```
H2C—CH——C·CO2H
 |  N·CH3 CH
H2C—CH——CH2
```

Anhydroekgonin-äthylester, Ekgonidin-äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3\cdot NC_7H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 32*). Gibt bei der Reduktion in Methanol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium einen Tropan-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 491) (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 239). Liefert beim Behandeln mit Bromcyan in Äther und folgenden Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° geringe Mengen Norekgonidin (v. B., M.; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139, 301870; *C.* **1917** II, 714; **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 851, 854).

N-[γ-Benzoyloxy-propyl]-anhydronorekgonin-äthylester, N-[γ-Benzoyloxy-propyl]-norekgonidin-äthylester, Ekkain $C_{20}H_{25}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_7H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Norekgonidin-äthylester und Benzoesäure-[γ-brom-propylester] in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 251; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 852). — Öl (v. B., M.). — Physiologische Wirkung: WICHURA, *C.* **1919** I, 765. — $C_{20}H_{25}O_4N + HCl$ (aus Alkohol + Äther). F: 117° (v. B., M.), 116—117° (Ch. W. Grenzach). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. — Chloroplatinat. Amorph. F: 69—70°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Krystalle. F: 139—141°.

N-[γ-(4-Nitro-benzoyloxy)-propyl]-anhydronorekgonin-äthylester, N-[γ-(4-Nitro-benzoyloxy)-propyl]-norekgonidin-äthylester $C_{20}H_{24}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_7H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Norekgonidin-äthylester und 4-Nitro-benzoesäure-[γ-brom-propylester] auf dem Wasserbad (Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 852). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure die nachstehende Amino-Verbindung. — $C_{20}H_{24}O_6N_2 + HCl$. Hygroskopische Krystalle. F: 154°.

N-[γ-(4-Amino-benzoyloxy)-propyl]-anhydronorekgonin-äthylester, N-[γ-(4-Amino-benzoyloxy)-propyl]-norekgonidin-äthylester $C_{20}H_{26}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_7H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion der vorangehenden

Verbindung mit Zinn und Salzsäure (Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 853). — Physiologische Wirkung: WICHURA, *C.* **1919** I, 765. — $C_{20}H_{26}O_4N_2 + 2HCl$. Sehr hygroskopisch (Ch. W. Gr.). Besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. — Chloroaurat. F: 93° (Ch. W. Gr.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser. — Chloroplatinat. F: 297° (Ch. W. GR.).

N-[γ-Benzoyloxy-propyl]-anhydronorekgonin-äthylester-hydroxymethylat, N-[γ-Benzoyloxy-propyl]-norekgonidin-äthylester-hydroxymethylat, Ekkain-hydroxymethylat $C_{21}H_{29}O_5N = (HO)(CH_3)(C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)NC_7H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{21}H_{28}O_4N\cdot I$. *B.* Aus Ekkain und Methyljodid (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 251). F: 194—195°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-[ε-Benzoyloxy-amyl]-anhydronorekgonin-äthylester, N-[ε-Benzoyloxy-amyl]-norekgonidin-äthylester $C_{22}H_{29}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NC_7H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Norekgonidin-äthylester und Benzoesäure-[ε-brom-amylester] in Benzol auf dem Wasserbad (Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 851). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Benzoyl-anhydronorekgonin-äthylester, N-Benzoyl-norekgonidin-äthylester $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_7H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Norekgonidin-äthylester und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **51**, 248). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol.

5. Carbonsäuren $C_9H_{13}O_2N$.

1. *β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure, Hämopyrrolcarbonsäure,* „Phonopyrrolcarbonsäure" $C_9H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C & — & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. PILOTY, QUITMANN, *B.* **42**, 4696; P., *A.* **377**, 318. — *B.* Aus Hämin bei der Reduktion mit Jodwasserstoff-Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1315, 1920; PILOTY, DORMANN, *A.* **388**, 319; P., STOCK, DORMANN, *A.* **406**, 366). Bei der Reduktion von Hämatoporphyrin mit Zinnchlorür und Zinn in rauchender Salzsäure (P., *A.* **366**, 255). Aus den bei der Reduktion von Hämatoporphyrin mit Zinkstaub und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und Neutralisation des Reaktionsgemisches ausgefällten Zinksalzen beim Erhitzen mit Ätzkali auf 270—320° (P., MERZBACHER, *B.* **42**, 3253). Bei der Reduktion von Mesoporphyrin (F., MEYER-BETZ, *H.* **82**, 102; F., B., RÖSE, *H.* **84**, 280) oder Porphyrinogen (F., B., R., *H.* **84**, 275; F., R., *H.* **87**, 44) mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid oder rotem Phosphor. Bei der Reduktion von Koproporphyrin-methylester mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in Gegenwart von rotem Phosphor (F., *H.* **98**, 18; vgl. H. FISCHER, H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. 1 [Leipzig 1934], S. 283). In geringer Menge bei der Reduktion von Bilirubin mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (F., R., *B.* **47**, 795). Zur Trennung von den übrigen beim Hämin-Abbau entstehenden Säuren eignen sich die Pikrate der Säuren (P., ST., D., *A.* **406**, 367) oder die Pikrate der Methylester (F., R., *B.* **47**, 793, 795). — Nadeln (aus Wasser). F: 129° (P., ST., D., *A.* **406**, 369), 131° (F., *H.* **98**, 18). Kp_{20}: 223° (P., *A.* **377**, 321). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol, löslich in Wasser; löst sich in Säuren und Alkalien (P., *A.* **366**, 257). — Liefert bei raschem Erhitzen auf 230° im Kohlensäure-Strom 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol und andere Produkte (P., ST., D., *A.* **406**, 346, 370; vgl. a. P., *A.* **377**, 321; F., B., *B.* **45**, 1922). Geht in äther. Lösung an der Luft in farbige Oxydationsprodukte über (P., *A.* **366**, 259). Wird beim Kochen mit rauchender Salzsäure und Zinnchlorür (P., *A.* **366**, 258) sowie bei der Kalischmelze (P., *A.* **377**, 320) nicht verändert. Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung Biliverdinsäure (S. 589) und das höherschmelzende Monoxim dieser Säure (P., *A.* **366**, 263; P., QUITMANN, *B.* **42**, 4700; P., D., *A.* **388**, 324; P., ST., D., *A.* **406**, 369). Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat- oder Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 225° β-[2.4.5-Trimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (F., B., *H.* **83**, 67; F., *B.* **48**, 405; vgl. a. P., ST., D., *A.* **406**, 347). Gibt mit Chloroform und alkoh. Kalilauge [4.5-Dimethyl-3-(β-carboxy-äthyl)-pyrryl-(2)]-[4.5-dimethyl-3-(β-carboxy-äthyl)-pyrroleninyliden-(2)]-methan (Syst. No. 3671) (P., ST., D., *B.* **47**, 405). Kondensation mit Formaldehyd: F., B., *H.* **83**, 66. Gibt mit Glyoxal in absol. Alkohol bei 40° α.β-Dioxy-α.β-bis-[4.5-dimethyl-3-(β-carboxy-äthyl)-pyrryl-(2)]-äthylen (?) (Syst. No. 3693) und [4.5-Dimethyl-3-(β-carboxy-äthyl)-pyrryl-(2)]-[4.5-dimethyl-3-(β-carboxy-äthyl)-pyrroleninyliden-(2)]-methan (PILOTY, KRANNICH, WILL, *B.* **47**, 2543). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid das Hydrochlorid der β-[2-Phenylhydrazono-4.5-dimethyl-pyrroleninyl-(3)]-propionsäure (S. 573) (P., *A.* **377**, 319); reagiert analog mit p-Diazobenzolsulfonsäure (F., B., *B.* **45**, 1922). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° β-[4.5-Dimethyl-2-phthalidyliden-pyrroleninyl-(3)]-propionsäure (F., KROLLPFEIFFER, *H.* **82**, 269; vgl. ODDO,

G. **55** [1925], 242; F., ORTH, *A.* **502** [1933], 238). — Verhalten im Organismus des Kaninchens: F., MEYER-BETZ, *H.* **75**, 240. — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung eine rote Färbung (F., M.-B.). — Pikrat $C_9H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Esssigester). F: 162—163° (P., ST., D., *A.* **406**, 368), 163° (Zers.) (F., B., *B.* **45**, 1315; F., *H.* **98**, 18). 1 Tl. löst sich in ca. 30 Tln. siedendem Essigester (P., ST., D.).

β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure-methylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Hämopyrrolcarbonsäure bei der Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge (PILOTY, *A.* **366**, 259) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung (H. FISCHER, RÖSE, *B.* **45**, 3279). Das Pikrat entsteht aus dem Pikrat der Hämopyrrolcarbonsäure beim Kochen mit Methanol und Pikrinsäure (P., DORMANN, *B.* **46**, 1005). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 57—58° (F., R.), 59° (P., D.). Ist luft- und lichtempfindlich (P.; F., R.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Äther (F., R.). — Liefert in alkoh. Lösung mit Formaldehyd und konz. Salzsäure oder mit Glyoxal [4.5-Dimethyl-3-(β-carbomethoxy-äthyl)-pyrryl-(2)]-[4.5-dimethyl-3-(β-carbomethoxy-äthyl)-pyrroleninyliden-(2)]-methan (F., EISMAYER, *B.* **47**, 2022). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung (F., R.). — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122° (F., RÖSE, *B.* **45**, 3279), 122° (P., D., *B.* **46**, 1005). Sehr schwer löslich in Essigester (F., R., *B.* **47**, 792).

β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Pikrat entsteht beim Kochen des Pikrats der Hämopyrrolcarbonsäure mit Alkohol und Pikrinsäure (PILOTY, DORMANN, *B.* **46**, 1006). — Tafeln. F: 134°. Sehr leicht löslich in Äther und Essigester, ziemlich leicht in Petroläther, sehr schwer in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 93°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester.

2. ***β-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure, Kryptopyrrolcarbonsäure,*** „Isophonopyrrolcarbonsäure" $C_9H_{13}O_2N = \begin{array}{l} CH_3 \cdot C \text{———} C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Spaltung von Hämin mit Jodwasserstoff und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (PILOTY, DORMANN, *B.* **46**, 1004; P., STOCK, DORMANN, *A.* **406**, 371; H. FISCHER, RÖSE, *B.* **47**, 792). Aus Bilirubin bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (P., THANNHAUSER, *A.* **390**, 206; F., R., *B.* **45**, 1581; F., BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1985; F., R., *B.* **45**, 3278; **47**, 795; *H.* **82**, 398; **89**, 267); ebenso aus Bilirubinsäure (F., R., *B.* **45**, 3279; *H.* **89**, 268). Bei der Reduktion von Mesoporphyrin mit Jodwasserstoff und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (F., MEYER-BETZ, *H.* **82**, 103). Die Trennung von Hämopyrrolcarbonsäure erfolgt über die Pikrate (P., ST., D., *A.* **406**, 367) oder über die Pikrate der Methylester (F., R., *B.* **47**, 791, 793). — Krystalle (aus Wasser). F: 140° bezw. 142° (F., R., *B.* **47**, 794, 795). Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Petroläther (P., TH., *A.* **390**, 207). — Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd Biliverdinsäure (S. 589) (F., B., *B.* **45**, 1985). Gibt mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung Biliverdinsäure und ihr niedrigerschmelzendes Monoxim (S. 589) (P., TH., *A.* **390**, 207; P., ST., D., *A.* **406**, 372; F., B., *B.* **45**, 1986; F., R., *B.* **47**, 794). Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung auf 225° erhält man Phyllopyrrolcarbonsäure (S. 501) (F., *B.* **48**, 406). Bei der Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure entsteht β-[5-(4-Sulfo-phenylhydrazono)-2.4-dimethyl-pyrroleninyl-(3)]-propionsäure (S. 574) (F., B.). — Pikrat $C_9H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156° (F., R., *B.* **47**, 794). 1 Tl. löst sich in ca. 15 Tln. siedendem Essigester (P., ST., D., *A.* **406**, 367, 371).

β-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure-methylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Kryptopyrrolcarbonsäure (H. FISCHER, RÖSE, *B.* **45**, 3280). Das Pikrat entsteht beim Kochen des Pikrats der Kryptopyrrolcarbonsäure mit methylalkoholischer Pikrinsäure (PILOTY, STOCK, DORMANN, *A.* **406**, 372). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 47—48° (F., R.). — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 112° bis 113° (F., R., *B.* **47**, 793), 105—106° (P., ST., D.). Sehr leicht löslich in Essigester (F., R.).

3. ***β-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-propionsäure*** $C_9H_{13}O_2N = \begin{array}{l} HC \text{———} C \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[β-propionsäure]-(5) beim Erhitzen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1925; F., RÖSE, *H.* **91**, 187). — Nicht rein dargestellt. — Destilliert zum Teil unzersetzt; gleichzeitig entsteht anscheinend 2.4-Dimethyl-pyrrol (FISCHER, RÖSE, *H.* **91**, 188). Liefert mit p-Diazobenzolsulfonsäure β-[4-(4-Sulfo-phenylhydrazono)-3.5-dimethyl-pyrroleninyl-(2)]-propionsäure.

4. ***2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_9H_{13}O_2N$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{——} C\cdot CO_2H \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2763; **45**, 2626 Anm. 1). — Zersetzt sich bei ca. 200°. — Gibt beim Erhitzen im Stickstoff- oder Wasserstoff-Strom 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol.

Äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = HNC_4(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Isonitroso-methylpropylketon und Acetessigester bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2763; **45**, 2626 Anm. 1; HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1881). — Nadeln (aus Methanol). F: 106—107° (K., H.). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **77**, 194; H., W., S.).

5. ***2.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_9H_{13}O_2N$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot C \text{——} C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$.

Äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = HNC_4(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 33)*. *B.* Durch Reduktion äquimolekularer Mengen Isonitroso-diäthylketon und Acetessigester mit Zinkstaub in Essigsäure (VECCHI, *G.* **44** I, 477; HESS, WISSING, SUCHIER, *B.* **48**, 1878). — Nadeln (aus Methanol). F: 106—107° [1]) (V.). Löslich in Methanol und Alkohol, schwerer löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Wasser (V.).

6. Carbonsäuren $C_{10}H_{15}O_2N$.

1. ***β-[4-Methyl-2-äthyl-pyrryl-(3)]-propionsäure, Xanthopyrrolcarbonsäure*** $C_{10}H_{15}O_2N$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{——} C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von Hämin mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (PILOTY, DORMANN, *A.* **388**, 324; *B.* **45**, 2593; **46**, 1003; P., STOCK, DORMANN, *A.* **406**, 372)[2]). — Prismen (aus Wasser). F: 108° (P., D., *B.* **46**, 1003; P., ST., D.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther, ziemlich schwer in Wasser (P., D.). — Gibt mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung Biliverdinsäure (S. 589) und ihr niedrigerschmelzendes Monoxim (P., D.; P., ST., D.). — **Pikrat** $C_{10}H_{15}O_2N+C_6H_3O_7N_3$. F: 143° (P., D., *B.* **46**, 1004). Löst sich in ca. 15 Tln. siedendem Essigester (P., ST., D.).

2. ***2.4-Dimethyl-5-propyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{15}O_2N$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{——} C\cdot CO_2H \\ C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2764; **45**, 2626 Anm. 1). — F: ca. 210° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen im Stickstoff- oder Wasserstoff-Strom 2.4-Dimethyl-5-propyl-pyrrol.

Äthylester $C_{12}H_{19}O_2N = HNC_4(CH_3)_2(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Isonitroso-methylbutylketon und Acetessigester bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (KNORR, HESS, *B.* **44**, 2764; **45**, 2626 Anm. 1). — Krystalle (aus Methanol). F: 110°.

3. ***β-[2.4.5-Trimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure, Phyllopyrrolcarbonsäure*** $C_{10}H_{15}O_2N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C \text{——} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure beim Erhitzen mit Natriummethylat- oder Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 225° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **83**, 67; F., *B.* **48**, 405; vgl. PILOTY, STOCK, DORMANN, *A.* **406**, 347); ebenso aus β-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (F., *B.* **48**, 406). Aus Hämin beim Erhitzen mit Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf 220—230° (F., RÖSE, *H.* **87**, 43; *B.* **47**, 796) sowie bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (PILOTY, DORMANN, *B.* **46**, 1007; P., STOCK, DORMANN, *A.* **406**, 373; F., R., *H.* **91**, 190). Beim Erhitzen von Bilirubin mit Natriummethylat- oder Kaliummethylat-Lösung (F., R., *B.* **46**, 441; *H.* **89**, 270), von Mesobilirubinogen (Hemibilirubin) mit Natriummethylat-Lösung (F., R., *B.* **46**, 442) oder von Bilirubinsäure mit

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

[2]) Diese Säure konnte von H. FISCHER (H. FISCHER, H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 279; F., Priv.-Mitt.) bei der Hämin-Spaltung nicht erhalten werden: ihre Bildung bei dieser Reaktion ist mit Rücksicht auf die Hämin-Formel von H. FISCHER wenig wahrscheinlich.

Kaliummethylat-Lösung (F., R., *H.* **89**, 266) im Rohr auf ca. 220°. Aus Koproporphyrin-methylester beim Erhitzen mit Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf 240° (F., *H.* **98**, 21; vgl. H. FISCHER, H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 287). — Prismen (aus Wasser). F: 89° (F., R., *B.* **47**, 797), 94° (P., D., *B.* **46**, 1007). — Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 300—350° destilliert die Säure zum Teil unzersetzt, zum Teil wird sie unter Bildung von 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol gespalten (F., R., *H.* **91**, 189). Sehr luftempfindlich (F., B.). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung das höherschmelzende Monoxim der Biliverdinsäure (S. 589) (F., R., *H.* **89**, 264). — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Essigester). F: 128° (P., ST., D., *A.* **406**, 373). 129—130° (F., R., *B.* **47**, 797). Leicht löslich in Essigester und Alkohol, löslich in Äther (P., D., *B.* **46**, 1007).

Methylester $C_{11}H_{17}O_2N = HNC_4(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phyllopyrrolcarbonsäure in Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (H. FISCHER, RÖSE, *B.* **47**, 796). — Kp_{10}: 157—158°. — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 97° bis 98°.

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_6H_5O_2N$.

1. ***Pyridin-carbonsäure-(2), Pyridin-α-carbonsäure, α-Picolinsäure,*** gewöhnlich schlechthin ***Picolinsäure*** genannt, $C_6H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 33*). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von technischem Picolin mit Kaliumpermanganat vgl. HESS, LEIBBRANDT, *B.* **50**, 385; LEY, FICKEN, *B.* **50**, 1132. Neben 2-Oxymethyl-pyridin beim Schütteln von α-Pyridinaldehyd mit 50%iger Kalilauge unter Kühlung (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 108). Beim Erhitzen von 6-Chlor-pyridin-carbonsäure-(2) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) im Rohr auf 160° (E. FISCHER, HESS, STAHLSCHMIDT, *B.* **45**, 2463). — Krystalle (aus Benzol). F: 135° (HA., LÉ.), 136° (HESS, LEIB.). Sehr leicht löslich in Eisessig (HESS, LEIB.); 10 g Alkohol lösen bei 20° 0,95 g Picolinsäure (HESS, LEIB.). Absorptionsspektrum in 50%iger Schwefelsäure: LEY, FICKEN, *B.* **50**, 1131. — Gibt beim Kochen mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge Picolinsäure-betain (S. 503) (KIRPAL, *M.* **31**, 972). — $Cu(C_6H_4O_2N)_2 + 2H_2O$. Tiefblaue Nadeln oder blauviolette Blättchen (LEY, FICKEN, *B.* **50**, 1132). Lichtabsorption in wäßr. Lösung: LEY, HEGGE, *B.* **48**, 82. — $Cr(C_6H_4O_2N)_3 + H_2O$. Rote Krystalle. Schwer löslich in Wasser (L., F.). — $Cr(OH)(C_6H_4O_2N)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Blaue Krystalle. Unlöslich in Wasser (L., F.). — Kobaltosalz. Lichtabsorption in wäßr. Lösung: L., F., *B.* **50**, 1128. — $Co(C_6H_4O_2N)_3 + H_2O$. Violette Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Mineralsäuren; Absorptionsspektrum in 50%iger Schwefelsäure: L., F., *B.* **50**, 1126, 1133. — $Co(C_6H_4O_2N)_3 + 2H_2O$. Blaßrote Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Absorptionsspektrum in 50%iger Schwefelsäure: L., F. Beim Erhitzen mit 25%iger Essigsäure im Rohr auf 170—180° entsteht das vorangehende Salz. — $Pt(C_6H_4O_2N)_2$. Gelbliche Nadeln (L., F.). Schwer löslich in Wasser.

Picolinsäure-chlorid $C_6H_4ONCl = NC_5H_4\cdot COCl$ (*S. 35*). Gibt beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Thionylchlorid Phenyl-α-pyridyl-keton (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48**, 2047). Bildet mit Pyridin bei Gegenwart von Thionylchlorid einen unbeständigen blauen Farbstoff (W., H., *B.* **48**, 2045).

Picolinsäure-hydrazid $C_6H_7ON_3 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Picolinsäureäthylester mit Hydrazinhydrat (H. MEYER, MALLY, *M.* **33**, 395). — Nadeln (aus Benzol). F: 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heißem Benzol.

Picolinsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{11}ON_3 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Picolinsäureäthylester mit Phenylhydrazin (H. MEYER, MALLY, *M.* **33**, 413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Picolinsäure-benzalhydrazid $C_{13}H_{11}ON_3 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Picolinsäurehydrazid in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd (H. MEYER, MALLY, *M.* **33**, 396). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108°.

Picolinsäure-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{13}H_{10}ON_3Cl = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Schütteln von Picolinsäurehydrazid mit 2-Chlor-benzaldehyd in alkoh. Lösung (H. MEYER, MALLY, *M.* **33**, 397). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Picolinsäure-vanillalhydrazid $C_{14}H_{13}O_3N_3 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Picolinsäurehydrazid und Vanillin in wäßr. Lösung (H. MEYER, MALLY, *M.* **33**, 396). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 208—209°. Sehr schwer löslich in

heißem Wasser, leicht in Alkohol sowie in der Wärme in Chloroform, Äther und Benzol. Löslich in Alkalien und in Salzsäure mit gelber Farbe.

Picolinsäure-azid $C_6H_4ON_4 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Bei Einw. von Natriumnitrit auf eine Lösung von Picolinsäurehydrazid in verd. Salzsäure (H. MEYER, MALLY, *M.* **33**, 397). — Scharf riechende Krystalle (aus Äther). Ist sehr leicht flüchtig. Verpufft beim Erhitzen. — Beim Erhitzen der äther. Lösung mit Alkohol entsteht α-Pyridyl-urethan (Syst. No. 3393).

1-Carboxymethyl-2-carboxy-pyridiniumhydroxyd $C_8H_9O_5N = (HO)(HO_2C \cdot CH_2)NC_5H_4 \cdot CO_2H$. — Chlorid $C_8H_8O_4N \cdot Cl$. *B.* Beim Eindampfen des Betains (s. u.) mit Salzsäure (KIRPAL, *M.* **31**, 972). Prismen. F: 181°.

Anhydrid, Picolinsäurebetain $C_8H_7O_4N = [\overset{-}{O} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N}C_5H_4 \cdot CO \cdot \overset{-\,+}{O}]H$. *B.* Beim Erhitzen von Picolinsäure mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge (KIRPAL, *M.* **31**. 972). — Prismen. F: 165° (Zers.).

6-Chlor-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Chlor-picolinsäure $C_6H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erst bei gelinder Wärme, dann bei 100° und Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Eis (E. FISCHER, HESS, STAHLSCHMIDT, *B.* **45**, 2461). — Krystalle (aus Ligroin), Tafeln (aus Alkohol). F: gegen 190° (korr.). Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform in der Wärme, ziemlich schwer in Äther, schwer in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) auf 160° Picolinsäure. — $Cu(C_6H_3O_2NCl)_2 + 4H_2O$. Hellblaue Säulen. — Silbersalz. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_3O_2NCl)_2 + H_2O$. Spieße.

3.4.5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(2), 3.4.5-Trichlor-picolinsäure $C_6H_2O_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 38)*. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad 3.5-Dichlor-4-oxy-picolinsäure, mit konz. Ammoniak auf 140° 3.5-Dichlor-4-amino-picolinsäure (SELL, *Soc.* **99**, 1682).

Methylester $C_7H_4O_2NCl_3 = NC_5HCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 38)*. Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2291.

Amid $C_6H_3ON_2Cl_3 = NC_5HCl_3 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 38)*. Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2292.

2. ***Pyridin-carbonsäure-(3), Pyridin-β-carbonsäure, Nicotinsäure*** $C_6H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 38)*. *V.* In der Reiskleie (SUZUKI, SHIMAMURA, ODAKE, *Bio. Z.* **43**, 99; SU., MATSUNAGA, *C.* **1913** I, 1036; DRUMMOND, FUNK, *Biochem. J.* **8**, 604). — *B.* Beim Erhitzen von 3-Cyan-pyridin-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt und Verseifen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2258). In geringer Menge beim Belichten einer wäßr. Lösung von Nicotin bei Gegenwart von Sauerstoff (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **48**, 182; *R. A. L.* [5] **24** I, 92). — F: 228—229° (unkorr.) (SU., SH., O.), 231° (SCH., K.), 234° (C., SI.). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid und wenig Alkohol auf 150°, Überführen des entstandenen quartären Jodids in das Chlorid (Nadeln; F: 238°) und darauffolgenden Hydrieren bei Gegenwart von Platin 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure (?) (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* **100**, 183). Beim Kochen von Nicotinsäure mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge entsteht Nicotinsäurebetain (S. 504) (KIRPAL, *M.* **31**, 972). — Nicotinsäure geht im Organismus des Hundes nach peroraler Eingabe in Trigonellin und Nicotinursäure (s. u.) über (ACKERMANN, *Z. Biol.* **59**, 17). — Gibt mit Phosphormolybdänsäure eine gelbe, mit Kaliumwismutjodid eine fleischfarbene Fällung (WI., WEIN., *H.* **100**, 174). — $C_6H_5O_2N + HCl$. F: 263° (DRUMMOND, FUNK, *Biochem. J.* **8**, 604), 273—274° (Organic Syntheses, Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 380). Löslich in Alkohol (D., F.). — $2C_6H_5O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. F: 253° (D., F.). — Phosphorwolframat. Prismen. Löslichkeit in Wasser 0,05, in Alkohol 0,2, in 50%igem Methanol 2,1, in reinem Aceton 6,5, in 75%igem wäßrigem Aceton 58,0 g in 100 g Lösungsmittel bei 18—20° (D., *Biochem. J.* **12**, 18, 22). — Pikrat $C_6H_5O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Stäbchen (aus Wasser). F: 214° (unkorr.: Zers.) (SUZUKI, SHIMAMURA, ODAKE, *Bio. Z.* **43**, 99).

Nicotinsäure-chlorid $C_6H_4ONCl = NC_5H_4 \cdot COCl$ *(S. 40)*. Gibt mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und wenig Thionylchlorid Phenyl-β-pyridyl-keton (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48**, 2048), mit Toluol p-Tolyl-β-pyridyl-keton (HALLA, *M.* **32**, 749), mit Anisol [4-Methoxy-phenyl]-β-pyridyl-keton (W., HART.).

Nicotinsäure-carboxymethylamid, „β-Pyridinursäure", „Nicotinursäure" $C_8H_8O_3N_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach Verfütterung von Nicotinsäure (ACKERMANN, *Z. Biol.* **59**, 18). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt

unscharf zwischen 225° und 233°. — Wird beim Kochen mit Barytwasser in Nicotinsäure und Aminoessigsäure gespalten. — Kupfersalz. Hellblau. Äußerst schwer löslich. — $Ba(C_8H_7O_3N_2)_2$.

Nicotinsäure-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{13}H_{10}ON_3Cl = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Schütteln von Nicotinsäurehydrazid mit 2-Chlor-benzaldehyd in alkoh. Lösung (H. Meyer, Mally, *M.* **33**, 399). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 160—161°. Unlöslich in Äther und kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Nicotinsäure-vanillalhydrazid $C_{14}H_{13}O_3N_3 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Nicotinsäurehydrazid und Vanillin in wäßr. Lösung (H. Meyer, Mally, *M.* **33**, 400). — F: 126—127°. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Löslich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe. — $C_{14}H_{13}O_3N_3 + 2HCl$. Gelbe Nadeln. F: 241—243° (Zers.).

Nicotinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Nicotinsäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trigonellins $C_7H_9O_3N = (HO)(CH_3)NC_5H_4\cdot CO_2H$ *(S. 42)*. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Nicotinsäure mit Dimethylsulfat auf 120—140°, Behandeln des Reaktionsprodukts in wäßr. Lösung mit Bariumhydroxyd und nachfolgenden Eindampfen mit Salzsäure (Winterstein, Weinhagen, *H.* **100**, 181).

Anhydrid, Nicotinsäure-methylbetain, Trigonellin $C_7H_7O_2N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H_4\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$ *(S. 42)*. *V.* In jungen Blättern von Morus alba (Yoshimura, *H.* **88**, 343). In den oberirdischen Teilen von Mirabilis jalapa (Yo., Trier, *H.* **77**, 296). In unreifen Früchten (Schulze, *L. V. St.* **73**, 59) und in jungen grünen Pflanzen (Sch., *H.* **71**, 42; Sch., Trier, *H.* **76**, 264) von Pisum sativum. In den Blättern und Stengeln von Stachys sylvatica (Sch., T., *H.* **76**, 272). In den Knollen von Dahlia variabilis und in den Wurzeln von Scorzonera hispanica (Sch., T., *H.* **76**, 264; **81**, 55). — *B.* Findet sich nach Verfütterung von Nicotinsäure im Harn von Hunden (Ackermann, *Z. Biol.* **59**, 17). — Liefert beim Hydrieren mit 4 Atomen Wasserstoff in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz 1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-nicotinsäure (S. 490), bei vollständiger Hydrierung Dihydroarecaidin (S. 486) (Winterstein, Weinhagen, *H.* **100**, 176, 182). Gibt mit Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid rote bezw. gelbe Prismen (Roeder, *B.* **46**, 3727). — Verhalten im Organismus und physiologische Wirkung: Kohlrausch, *Z. Biol.* **57**, 290, 301.

Salze $C_7H_8O_2N\cdot Ac$ bezw. $C_7H_7O_2N + HAc$. $C_7H_7O_2N + HCl$. F: 257—258° (Winterstein, Weinhagen, *H.* **100**, 181). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (Trier, *H.* **85**, 383). — Pikrat $C_7H_7O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen. F: 198—200° (Yoshimura, Trier, *H.* **77**, 296; Y., *H.* **88**, 344). Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Anhydrid des 1-Carboxymethyl-3-carboxy-pyridiniumhydroxyds, Nicotinsäurebetain $C_8H_7O_4N = [\overset{-}{O}\cdot CO\cdot CH_2\cdot\overset{+}{N}C_5H_4\cdot CO\cdot O]\overset{+}{H}$. *B.* Beim Kochen von Nicotinsäure mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge (Kirpal, *M.* **31**, 972). Aus Chinolinsäurebetain durch längeres Erhitzen auf 100° oder durch Kochen mit Wasser (K.). — Prismen (aus Wasser). F: 190° (Zers.).

3. ***Pyridin-carbonsäure-(4), Pyridin-γ-carbonsäure, Isonicotinsäure*** $C_6H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 45)*. *B.* Bei der Oxydation von β-[γ-Pyridyl]-acrylsäure mit Kaliumpermanganat (Rabe, Kindler, *B.* **52**, 1849). — Gibt beim Kochen mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge Isonicotinsäurebetain (Kirpal, *M.* **31**, 971).

CO_2H — N (Pyridinring)

Isonicotinsäure-hydrazid $C_6H_7ON_3 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isonicotinsäureäthylester mit Hydrazinhydrat (H. Mayer, Mally, *M.* **33**, 400). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. — Gibt beim Behandeln mit Alkalinitrit und Salzsäure bei 0° ein äußerst flüchtiges, charakteristisch riechendes Azid. — $C_6H_7ON_3 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°.

Isonicotinsäure-benzalhydrazid $C_{13}H_{11}ON_3 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Isonicotinsäurehydrazid in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd (H. Meyer, Mally, *M.* **33**, 401). — Schuppen (aus verd. Alkohol oder Xylol).

Isonicotinsäure-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{13}H_{10}ON_3Cl = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214° (H. Meyer, Mally, *M.* **33**, 402). Unlöslich in Alkohol, kaltem Wasser, Äther, Ligroin und Benzol.

Isonicotinsäure-vanillalhydrazid $C_{14}H_{13}O_3N_3 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Isonicotinsäurehydrazid und Vanillin in wäßr. Lösung (H. Meyer, Mally, *M.* **33**, 402). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 218°.

Anhydrid des 1-Carboxymethyl-4-carboxy-pyridiniumhydroxyds, Isonicotinsäurebetain $C_8H_7O_4N = [\overset{-}{O}\cdot CO\cdot CH_2\cdot \overset{+}{N}C_5H_4\cdot CO\cdot \overset{-}{O}]\overset{+}{H}$. *B.* Beim Kochen von Isonicotinsäure mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge (KIRPAL, *M.* **31**, 971). — Nadeln (aus Wasser). F: 262° (Zers.).

2.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Dichlor-isonicotinsäure $C_6H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 47)*. Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 210° (H. MEYER, v. BECK, *M.* **36**, 734). — Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Ammoniak bei Gegenwart von Kupferpulver im Autoklaven auf 210° 2.6-Diamino-pyridin-carbonsäure-(4) (M., v. B., *M.* **36**, 741).

Methylester $C_7H_5O_2NCl_2 = NC_5H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung von 2.6-Dichlor-isonicotinsäure mit Chlorwasserstoff (H. MEYER, v. BECK, *M.* **36**, 735). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther. — Einw. von Hydrazinhydrat führt bei Abwesenheit eines Lösungsmittels in der Wärme zu 6-Chlor-2-hydrazino-pyridin-carbonsäure-(4)-hydrazid, in alkoh. Lösung zu 2.6-Dichlor-isonicotinsäurehydrazid.

Hydrazid $C_6H_5ON_3Cl_2 = NC_5H_2Cl_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-isonicotinsäure mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (H. MEYER, v. BECK, *M.* **36**, 737). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Azid $C_6H_2ON_4Cl_2 = NC_5H_2Cl_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln des Hydrazids (s. o.) mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° (H. MEYER, v. BECK, *M.* **36**, 737). — F: 89°. — Verpufft nur schwach beim Erhitzen über freier Flamme. Gibt beim Kochen mit Alkohol 2.6-Dichlor-4-carbäthoxyamino-pyridin. — Reizt die Nasenschleimhäute ziemlich stark.

2. Carbonsäuren $C_8H_9O_2N$.

1. ***2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dimethyl-nicotinsäure, α.α'-Lutidin-β-carbonsäure*** $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = NC_5H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 52)*. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz des Formylacetons mit Acetessigester, Ammoniak und Ammoniumacetat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (RABE, *B.* **45**, 2171). — Eigenartig riechendes Öl. Kp_{18}: 129—130° (korr.); Kp_{747}: 244—245° (korr.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. D_4^{20}: 1,060; n_D^{20}: 1,5070. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrolonat. F: 142° (Zers.).

2. ***5-Allyl-pyrrol-carbonsäure-(2)*** $C_8H_9O_2N$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot CH:)\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H$ (HC——CH über den beiden Ring-C).
B. Beim Umsetzen von 2-Allyl-pyrrol mit Pyrrolmagnesiumbromid und nachfolgenden Behandeln mit Kohlendioxyd (HESS, *B.* **46**, 3128). — Krystalle (aus Ligroin). F: 117—118° (Zers.). — Zerfällt beim Erhitzen in 2-Allyl-pyrrol und Kohlendioxyd. Zersetzt sich zum Teil beim Kochen in Ligroin.

5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_2N$.

1. **β-[γ-Pyridyl]-acrylsäure, γ-Picolylidenessigsäure** $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin mit alkoh. Kalilauge (RABE, KINDLER, *B.* **52**, 1848). — Rötlichbraune Krystalle. F: 296° (korr.; Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-carbonsäure-(4). — $C_8H_7O_2N+HCl+H_2O$. Bräunliche Krystalle. F: 243—244° (korr.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. — $C_8H_7O_2N+HCl+AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 235° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2. **2-Isopropenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Isopropenyl-nicotinsäure** $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In sehr geringer Menge neben dem Lacton der 2-[α-Oxy-isopropyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4278) bei Einw. von 6 Mol Methylmagnesiumjodid auf Chinolinsäure-α-methylester in Äther (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1240). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 107—108°. Leicht löslich in Benzol.

3. **1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(3)** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von dl-Phenylalanin mit Methylal in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, SPENGLER, *B.* **44**, 2034; P., D. R. P. 241425; *C.* **1912** I, 177; *Frdl.* **10**, 1185). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 311° (Zers.). Unlöslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Wasser. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Tetrahydroisochinolin.

4. **6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8)** $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8) $C_{12}H_{15}O_2N = (HO_2C)(CH_3)C_6H_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\N(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Neben 1.6-Dimethyl-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erwärmen von 1.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 1109). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. — $2C_{12}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. F: 211° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser.

6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_9H_7O_2N$.

1. *Pyrrocolin-carbonsäure-(1 oder 2). Indolizin-carbonsäure-(1 oder 2)*, „Pyrindolcarbonsäure" $C_9H_7O_2N$, Formel I oder II. *B.* Das Chlorid (s. u.) entsteht beim Behandeln von Pyrrocolin (S. 120) mit Phosgen in Toluol; man verseift es durch Kochen mit Natronlauge (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1079). — Nadeln (aus Ligroin). F: 135° (Zers.).

Chlorid $C_9H_6ONCl = NC_8H_6\cdot COCl$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 81° (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1079). — Verwandelt sich beim Aufbewahren in ein grünes Pulver.

2. *Indol-carbonsäure-(2), Indol-α-carbonsäure* $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 61)*. *B.* Entsteht neben 2.3-Dioxychinolin, wenn man das Kaliumsalz des Oxalsäure-mono-o-toluidids mit Natriumäthylat auf 340—360° erhitzt (MADELUNG, *B.* **45**, 3524; D. R. P. 262327; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 278). {Der ... Indol-α-carbonsäure-äthylester ... entsteht .... Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazons mit der gleichen Gewichtsmenge Zinkchlorid auf 195° ..... *Frdl.* **1**, 154}; die Reaktion verläuft mit guter Ausbeute in Methylnaphthalin bei 130° (Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 238138; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 332). Der Äthylester entsteht ferner aus Indolmagnesiumjodid und Chlorameisensäureäthylester in Äther (ODDO, SESSA, *G.* **41** I, 247).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 107° (ODDO, SESSA, *G.* **41** I, 247). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther.

N-Methyl-indol-α-carbonsäure $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\N(CH_3)\end{matrix}>C\cdot CO_2H$ *(S. 62)*. Liefert mit Quecksilberacetat in Alkohol 1-Methyl-3-hydroxymercuri-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3457) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; *C.* **1911** II, 404; *Frdl.* **10**, 1288).

3. *Indol-carbonsäure-(3), Indol-β-carbonsäure* $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 65)*. *B.* Beim Erhitzen von Indol mit Natrium ohne Lösungsmittel (WEISSGERBER, *B.* **43**, 3526) oder in Methylnaphthalin (Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 230542; *C.* **1911** I, 524; *Frdl.* **10**, 356) auf 190—200° und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch. Beim Schmelzen von 3-Acetyl-indol (ODDO, SESSA, *G.* **41** I, 238) oder von 3-Methyl-2-propionyl-indol (O., *G.* **43** II, 207) mit Kaliumhydroxyd. — Liefert bei Einw. von Ozon in acetonhaltiger verdünnter Natronlauge Indigo und Anthranilsäure (WEISSGERBER, *B.* **46**, 656; vgl. a. Ges. f. Teerv.).

Nitril, 3-Cyan-indol $C_9H_6N_2 = C_6H_4<^{C(CN)}_{NH}>CH$. *B.* Bei Einw. von Ameisensäure-isoamylester und Natrium auf 2-Amino-benzylcyanid in Äther (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2549). Aus 1-Acetyl-3-cyan-indol (s. u.) bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge (PSCH., H.). — Hellrosa Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 178°.

1-Acetyl-3-cyan-indol $C_{11}H_8ON_2 = C_6H_4<^{C(CN)}_{N(CO\cdot CH_3)}>CH$. *B.* Aus dem Oxim des β-Indolaldehyds oder aus Indol-β-carbonsäure-nitril beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2549). — Nadeln (aus Methanol). F: 202°. — Gibt bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge Indol-β-carbonsäure-nitril.

2. Carbonsäuren $C_{10}H_9O_2N$.

1. ***1.2-Dihydro-chinolin-carbonsäure-(2), 1.2-Dihydro-chinaldinsäure*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1-Benzoyl-1.2-dihydro-chinaldinsäure-nitril, 1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydro-chinolin $C_{17}H_{12}ON_2 = C_6H_4<^{CH=\!=CH}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CN}$ (*S. 65*). Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform 2-Cyan-chinolin (KAUFMANN, DÄNDLIKER, *B.* **46**, 2927; GIVAUDAN, K., D. R. P. 280973; *C.* **1915** I, 29; *Frdl.* **12**, 737).

1-[α-Phenylimino-benzyl]-1.2-dihydro-chinaldinsäure-nitril (?), 1-[α-Phenyl-imino-benzyl]-2-cyan-1.2-dihydro-chinolin (?) $C_{23}H_{17}N_3 = C_6H_4<^{CH=\!=CH}_{N[C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5]\cdot CH\cdot CN}$ (?). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus je 1 Mol Chinolin, N-Phenyl-benzimidchlorid und Blausäure in Äther bei Zimmertemperatur (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 757). — $C_{23}H_{17}N_3 + HCl$. Gelbliche Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser); verwittert an der Luft. Schmilzt wasserfrei bei 272°. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Benzanilid. — $C_{23}H_{17}N_3 + H_2SO_4$. Prismen (aus verd. Schwefelsäure). F: 223°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{23}H_{17}N_3 + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 210—213°. Löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Petroläther, Äther und Essigester. — Pikrat $C_{23}H_{17}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol), dunkelrote Krystalle mit 2 Mol Alkohol (aus Alkohol). F: 180°.

2. ***1.4 (?)-Dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 1.4 (?)-Dihydro-cinchoninsäure*** $C_{10}H_9O_2N$, Formel I.

1-Methyl-5-nitro-1.4 (?)-dihydro-cinchoninsäure-nitril, 1-Methyl-5-nitro-4-cyan-1.4 (?)-dihydro-chinolin $C_{11}H_9O_2N_3$, Formel II. *B.* Bei Zusatz von Kaliumcyanid-Lösung zu einer mit Äther überschichteten wäßrigen Lösung von 5-Nitro-chinolin-jodmethylat (KAUFMANN, *B.* **51**, 118). — Hellgelbe Würfel oder Säulen (aus Äther). Zersetzt sich langsam beim Erwärmen, vollständig bei 78°. Ziemlich schwer löslich in Äther. — Ist sehr zersetzlich. Riecht nach Blausäure.

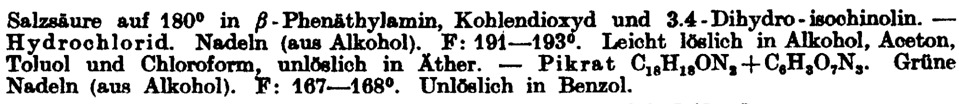
1-Methyl-6-nitro-1.4 (?)-dihydro-cinchoninsäure-nitril, 1-Methyl-6-nitro-4-cyan-1.4 (?)-dihydro-chinolin $C_{11}H_9O_2N_3$, Formel III. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KAUFMANN, *B.* **51**, 119). — Hellgelbe Krystalle. F: 108° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther. — Ist sehr zersetzlich. Riecht nach Blausäure.

1-Methyl-8-nitro-1.4 (?)-dihydro-cinchoninsäure-nitril, 1-Methyl-8-nitro-4-cyan-1.4 (?)-dihydro-chinolin $C_{11}H_9O_2N_3$, Formel IV. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KAUFMANN, *B.* **51**, 119). — Gelbe Prismen. Verpufft bei 90—92° unter Verkohlung. — Ist sehr zersetzlich. Riecht nach Blausäure.

3. ***3.4-Dihydro-isochinolin-carbonsäure-(1), 3.4-Dihydro-isochinaldinsäure*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

β-Phenäthylamid $C_{18}H_{18}ON_2 = NC_9H_8\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-bis-[β-phenäthylamid] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 475) mit Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in Benzol, Toluol oder Xylol (DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 309; D., D. R. P. 245095; *C.* **1912** I, 1267; *Frdl.* **10**, 1187). — Zerfällt beim Erhitzen mit 15%iger

Salzsäure auf 180° in β-Phenäthylamin, Kohlendioxyd und 3.4-Dihydro-isochinolin. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 191—193°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Toluol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{18}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168°. Unlöslich in Benzol.



4. ***1.2-Dihydro-isochinolin-carbonsäure-(1), 1.2-Dihydro-isochinaldinsäure*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

2-Benzoyl-1.2-dihydro-isochinaldinsäure-nitril, 2-Benzoyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin $C_{17}H_{12}ON_2 = C_6H_4\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH{=\!=}CH\\ CH(CN)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$ *(S. 66).* Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid 1-Cyan-isochinolin (KAUFMANN, DÄNDLIKER, *B.* **46**, 2928; GIVAUDAN, K., D. R. P. 280973; *C.* **1915** I, 29; *Frdl.* **12**, 737).

2-Anilino-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{13}N_3 = C_6H_4\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH{=\!=}CH\\ CH(CN)\cdot N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Behandeln von N-Anilino-isochinoliniumchlorid mit Kaliumcyanid in Wasser (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 337). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol). F: 110°. In Methanol und Alkohol in der Hitze ziemlich leicht löslich mit roter Farbe, löslich in Äther, Chloroform und Benzol mit gelbroter, in der Wärme mit dunkelroter Farbe. — Wird durch konz. Salzsäure oder Eisessig in das Chlorid bezw. Acetat des N-Anilino-isochinoliniumhydroxyds übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumcyanid in Methanol 1-Cyan-isochinolin.

5. ***[Indolyl-(3)]-essigsäure, β-Indolylessigsäure, Skatol-ω-carbonsäure*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 66). B.* Beim Durchströmen der überlebenden Kaninchenleber mit β-[Indolyl-(3)]-äthylamin (EWINS, LAIDLAW, *Biochem. J.* **7**, 18; GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 339). Bei Einw. des Bacillus Proteus vulgaris Hauser auf Tryptophan (BERTHELOT, *C. r.* **156**, 641). — Nach Verfütterung an Hunde findet sich im Harn Indolacetursäure (s. u.) (E., L.). — Gibt mit p-Dimethylamino-benzaldehyd bei Gegenwart von rauchender Salzsäure oder von 25%iger Salzsäure und etwas Natriumnitrit eine violettrote Färbung (SALKOWSKI, *Bio. Z.* **97**, 125; vgl. HERTER, *J. biol. Chem.* **4**, 254). — Pikrat. Orangerot. F: 174° (E., L.).

Urorosein *(S. 67).* Ist nicht identisch mit Skatolrot (HOMER, *J. biol. Chem.* **22**, 355). Als Chromogen des Uroroseins im Harn kommt auch Indolacetursäure in Frage (EWINS, LAIDLAW, *Biochem. J.* 7, 24; H., *J. biol. Chem.* **22**, 353). — Absorptionsspektrum in Amylalkohol: ARNOLD, *H.* **71**, 3; H., *J. biol. Chem.* **22**, 362.

N-[β-Indolylacetyl]-glycin, „Indolacetursäure" $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\!\!<\!\!\begin{array}{l}C{-}CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ NH{-}CH\end{array}$. *B.* Erscheint im Harn von Hunden nach Verfütterung von β-Indolylessigsäure oder β-[Indolyl-(3)]-äthylamin (EWINS, LAIDLAW, *Biochem. J.* **7**, 20). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 94° (E., L.). Fast unlöslich in Ligroin und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Essigester (E., L.). — Gibt die Urorosein-Reaktion (E., L.; HOMER, *J. biol. Chem.* **22**, 353). — Pikrat $C_{12}H_{12}O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Tafeln (aus Wasser). F: 145° (E., L.).

6. ***3-Methyl-indol-carbonsäure-(2), Skatol-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 67). B.* Bei Einw. von Kohlendioxyd auf [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid bei 315—320° (ODDO, *G.* **42** I, 370). — F: 164—165°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte eine gelbe Färbung. — $Ba(C_{10}H_8O_2N)_2$. Krystalle.

7. ***2-Methyl-indol-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 67). B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid in siedendem Toluol (ODDO, *G.* **42** I, 371). Bei der Oxydation von 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) mit Kaliumpermanganat in Aceton (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 199; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 271). — F: 176° (Zers.) (A., P.), 174° (Zers.) (O.). — $Ba(C_{10}H_8O_2N)_2$. Krystalle (O.).

Äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4\!\!<\!\!\begin{array}{l}C(CO_2\cdot C_2H_5)\\ NH\end{array}\!\!>\!\!C\cdot CH_3$ *(S. 67). B.* Beim Behandeln von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumjodid mit Chlorameisensäureäthylester in siedendem Äther (ODDO, *G.* **42** I, 374). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 135°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer löslich in Petroläther, schwer in Wasser. — Gibt mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

1.2-Dimethyl-indol-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)}{N(CH_3)}>C\cdot CH_3$ *(S. 67)*. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-indol-aldehyd-(3) mit alkal. Permanganat-Lösung (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 97).

3. β-[Indolyl-(3)]-propionsäure, β-[β-Indolyl]-propionsäure, Skatol-ω-essigsäure $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 69)*. Farbreaktionen mit Formaldehyd, Glyoxal oder Glyoxylsäure und konz. Schwefelsäure: HOMER, *Biochem. J.* 7, 117. Gibt mit p-Dimethylamino-benzaldehyd und Salzsäure eine unbeständige hellrosa Färbung; bei Anwendung von rauchender Salzsäure wird die Lösung erst rotviolett, dann grün, auf Zusatz von Natriumnitrit blau (SALKOWSKI, *Bio. Z.* **97**, 127).

[Formel: C_6H_4-Ring mit $C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, CH, NH]

4. Carbonsäuren $C_{13}H_{15}O_2N$.

1. *α-[1.2-Dihydro-chinolyl-(2)]-isobuttersäure* $C_{13}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Ring mit $CH{:}CH$, NH, $CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$]

α-[1-Isobutyryl-1.2-dihydro-chinolyl-(2)]-isobuttersäure $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\!=\!=\!=\!=\!=\!CH}{N[CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H}$ *(S. 71)*. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 19). — Wird durch Permanganat in Soda-Lösung leicht oxydiert.

2. *α-[1.2-Dihydro-isochinolyl-(1)]-isobuttersäure* $C_{13}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Ring mit $CH{:}CH$, NH, CH, $C(CH_3)_2\cdot CO_2H$]

α-[2-Isobutyryl-1.2-dihydro-isochinolyl-(1)]-isobuttersäure $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\!=\!=\!=\!=\!=\!CH}{CH[C(CH_3)_2\cdot CO_2H]\cdot N\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Beim Erhitzen von „Dimethylketen-Isochinolin" (S. 414) mit verd. Salzsäure (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 23). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 138°.

5. 2-Phenyl-dekahydrochinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-dekahydrocinchoninsäure, Dekahydroatophan $C_{16}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Hydrierung von Atophan in Essigsäure bei 52° und 4 Atm. Wasserstoffdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1602). — Pulver. F: 330° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und Säuren.

[Formel: H_2C—CH_2—CH—$CH(CO_2H)$—CH_2; H_2C—CH_2—CH—NH—$CH\cdot C_6H_5$]

7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{10}H_7O_2N$.

1. *Chinolin-carbonsäure-(2), Chinaldinsäure* $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Chinolin-Ring mit N und CO_2H]

Chinaldinsäure-chlorid $C_{10}H_6ONCl = NC_9H_6\cdot COCl$ *(S. 72)*. Gibt beim Kochen mit 4-Phenyl-chinolin in Benzol eine Verbindung $C_{25}H_{16}ON_2$ (s. u.) (BESTHORN, *B.* **46**, 2767).

Verbindung $C_{25}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chinaldinsäure-chlorid mit 4-Phenyl-chinolin in Benzol (BESTHORN, *B.* **46**, 2767). — Braunrote, metallisch glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmilzt unscharf oberhalb 240°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther. Die Lösungen sind rot. — Wird in Benzol im Sonnenlicht bei Luftzutritt unter Bildung von 4-Phenyl-carbostyril oxydiert. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 4-Phenyl-carbostyril und Chinaldinsäure.

[Formel: Chinolin-Ring mit N, CO—N, zweiter Ring mit C_6H_5 (?)]

Chinaldinsäure-nitril, 2-Cyan-chinolin, [Chinolyl-(2)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6\cdot CN$ *(S. 73)*. *B.* Beim Behandeln von 1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydro-chinolin mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (KAUFMANN, DÄNDLIKER, *B.* **46**, 2927; GIVAUDAN,

K., D. R. P. 280973; *C.* **1915** I, 29; *Frdl.* **12**, 737). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94° (K., D.; G., K.). Kp_{20-23}: 160—170° (K., D.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Wasser und Ligroin (K., D.). — Gibt mit $2^1/_4$ Mol Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol 2-Acetyl-chinolin (K., D., BURKHARDT, *B.* **46**, 2931; K., D. R. P. 282457; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 738).

Chinaldinsäure-N-oxyd $C_{10}H_7O_3N = O:NC_9H_6 \cdot CO_2H$ *(S. 73)*. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-cinnamoylameisensäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (HELLER, *B.* **43**, 1924).

2. ***Chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 74)*. *B.* Bei der Reduktion von 2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(3) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 745). — Krystalle (aus Alkohol). F: 275°.

Amid $C_{10}H_8ON_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Chinolin-carbonsäure-(3) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Einw. von konz. Ammoniak auf das entstandene Chlorid (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 745). — Nadeln (aus Wasser). F: 198—199°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Wird durch warme Natronlauge verseift.

2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 74)*. Erweicht bei ca. 204° (Zers.), ist gegen 240° geschmolzen (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 745 Anm.). — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor Chinolin-carbonsäure-(3).

Amid $C_{10}H_7O_2NCl = NC_9H_5Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphoroxychlorid und konz. Ammoniak (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 754). — Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 200—201°.

2.4-Dichlor-chinolin-carbonsäure-(3)-nitril, 2.4-Dichlor-3-cyan-chinolin $C_{10}H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2.4-Dioxy-3-cyan-chinolin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (GABRIEL, *B.* **51**, 1504). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3).

3. ***Chinolin-carbonsäure-(4), Cinchoninsäure*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 74)*. *B.* Beim Behandeln des Amids (s. u.) mit salpetriger Säure (KAUFMANN, PEYER, *B.* **45**, 1809). — Fluoresciert im ultravioletten Licht (RABE, MARSCHALL, *A.* **382**, 361 Anm. 3). — Cinchoninsäure kann als Stickstoffquelle für Schimmelpilze und Hefen dienen (EHRLICH, *Bio. Z.* **79**, 158). — $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2 + 6NH_3$. Blau (LEY, *B.* **47**, 2952).

Cinchoninsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_2N = NC_9H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 75)*. Liefert beim Erhitzen mit Essigester und Natriumäthylat in Benzol β-Oxo-β-[chinolyl-(4)]-propionsäure-äthylester (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1033; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 268830; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 980).

Verbindung $C_{22}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 76)*. *B.* {Beim Erwärmen von Chinaldinsäure-chlorid mit Cinchoninsäure-äthylester .... (BESTHORN ... *Frdl.* **8**, 531}; *B.* **46**, 2768). — Grünlich schimmernde Nadeln (aus Benzol). F: 238°. Schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Benzol. — Wird in Benzol durch Luft bei gleichzeitiger Belichtung zu 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester oxydiert.

Cinchoninsäure-chlorid $C_{10}H_6ONCl = NC_9H_6 \cdot COCl$ *(S. 76)*. *B.* Zur Bildung aus Cinchoninsäure und Thionylchlorid vgl. KARRER, *B.* **50**, 1503. — Gibt mit Pyrrolmagnesiumjodid in Benzol [Pyrryl-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton.

Cinchoninsäure-amid $C_{10}H_8ON_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 76)*. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 160—180° oder mit konz. Schwefelsäure auf 120°, neben geringen Mengen Cinchoninsäure, oder besser beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Wasserstoffperoxyd-Lösung (KAUFMANN, PEYER, *B.* **45**, 1809). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 181°. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure Cinchoninsäure.

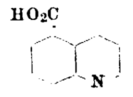
Cinchoninsäure-nitril, 4-Cyan-chinolin, [Chinolyl-(4)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6 \cdot CN$ *(S. 76)*. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Jodmethylats (S. 511) im Kohlendioxyd-Strom auf 210—220° (KAUFMANN, WIDMER, *B.* **44**, 2062; vgl. K., *B.* **51**, 121). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 102° (K., PEYER, *B.* **45**, 1808). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (K., P.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (K., W.). — Gibt beim Hydrieren in verd. Salzsäure bei Gegenwart von kolloidalem Palladium sowie bei der

Reduktion mit Zink und Salzsäure oder Eisessig 4-Aminomethyl-chinolin (RABE, *B.* **46**, 1024). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 160—180° oder mit konz. Schwefelsäure auf 120° Cinchoninsäureamid und geringe Mengen Cinchoninsäure (K., P., *B.* **45**, 1808). Gibt in äther. Lösung beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid 4-Acetyl-chinolin, mit Phenylmagnesiumbromid 4-Benzoyl-chinolin (K., P., KUNKLER, *B.* **45**, 3093; KAUFMANN, D. R. P. 276656; *C.* **1914** II, 367; *Frdl.* **11**, 978). Beim Umsetzen mit 2 Mol Äthylmagnesiumjodid in Äther entstehen 4-Propionyl-chinolin, γ-Amino-γ-[chinolyl-(4)]-pentan und 4-Äthyl-chinolin (R., PASTERNACK, *B.* **46**, 1030). Bei Einw. von Benzylmagnesiumchlorid wurde nur 4-Benzyl-chinolin isoliert (R., PA.). — Pikrat $C_{10}H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 177° (K., P.).

Cinchoninsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Cinchoninsäure-methylbetains $C_{11}H_{11}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot CO_2H$ *(S. 76)*. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Cinchoninsäure-nitril-jodmethylat (s. u.) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (KAUFMANN, WIDMER, *B.* **44**, 2062). — Beim Behandeln des Jodids mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung erhält man 1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4). — Jodid $C_{11}H_{10}O_2N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 230° (unkorr.; Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 228°.

Cinchoninsäure-nitril-hydroxymethylat, 1-Methyl-4-cyan-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot CN$. — Jodid $C_{11}H_9N_2\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-4-cyan-1.4(?)-dihydro-chinolin *(Hptw. S. 65)* mit Jod in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (KAUFMANN, WIDMER, *B.* **44**, 2061) oder besser von Pyridin (K., *B.* **51**, 120). Rote Nadeln. F: 216° (unkorr.; Zers.) (K., W.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (K., W.). Zerfällt bei der trocknen Destillation in Methyljodid und 4-Cyan-chinolin (K., W.; K.). Liefert beim Behandeln mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-4-cyan-chinolon-(2) (K., W.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° bildet sich Cinchoninsäure-jodmethylat (K., W.).

4. ***Chinolin-carbonsäure-(5)*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 78)*. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methyl-chinolin mit Chromschwefelsäure im Rohr auf 150° (v. JAKUBOWSKI, *B.* **43**, 3031). — F: 338—340° (korr.).



5. ***Chinolin-carbonsäure-(6)*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 79)*. *B.* Bei der Oxydation von Chinolin-aldehyd-(6) mit Chromschwefelsäure in der Wärme (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 29). — Nadeln. F: 291—292°.

Nitril, 6-Cyan-chinolin, [Chinolyl-(6)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6\cdot CN$ *(S. 80)*. *B.* Bei der Destillation von (nicht näher beschriebenem) N.N'-Di-[chinonyl-(6)]-thioharnstoff mit Kupferpulver und Paraffinöl, neben 6-Amino-chinolin (BAYER & Co., D. R. P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203).

3-Brom-chinolin-carbonsäure-(6) $C_{10}H_6O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) mit Chromschwefelsäure (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 37). — Nadeln (aus Alkohol). F: 245°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — $Ba(C_{10}H_5O_2NBr)_2$. Nadeln.

6. ***Isochinolin-carbonsäure-(1), Isochinaldinsäure*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 82)*. *B.* Beim Verseifen des Nitrils (s. u.) mit heißen Säuren oder Alkalien (KAUFMANN, DÄNDLIKER, *B.* **46**, 2929). — Nadeln (aus Wasser). F: 161° (K., D.), 162° (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 339).

Amid $C_{10}H_8ON_2 = NC_9H_6\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 82)*. *B.* Beim Erwärmen des Nitrils (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 339). — F: 168—169°.

Nitril, 1-Cyan-isochinolin $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzoyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin mit Phosphorpentachlorid auf 125—130° (KAUFMANN, DÄNDLIKER, *B.* **46**, 2928; GIVAUDAN, KAUF., D. R. P. 280973; *C.* **1915** I, 29; *Frdl.* **12**, 737). Bei Einw. von Kaliumcyanid auf 2-Anilino-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin (S. 508) in Methanol oder auf die rote Verbindung $C_{15}H_{12}N_2$, die beim Behandeln von N-Anilino-isochinoliniumchlorid (S. 147) mit überschüssigem Alkali entsteht (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 337, 338). — Nadeln (aus Petroläther bezw. verd. Methanol). F: 78° (KAUF., Priv.-Mitt.; G., KAUF.), 93° (Z., KR.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (KAUF., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin (KAUF., D.). — Ist gegen konz. Salzsäure ziemlich beständig (Z., KR.). Bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht das Amid (Z., KR.). Wird beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien zu Isochinaldinsäure verseift (KAUF., D.; vgl. Z., KR.). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther Methyl-[isochinolyl-(1)]-keton (KAUF., D., BURKHARDT, *B.* **46**, 2935).

2. Carbonsäuren $C_{11}H_9O_2N$.

1. ***2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3), Chinaldin-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 83)*. *B.* {Man versetzt .... 2-Amino-benzaldehyd mit Acetessigester ..... *A.* **282**, 117 Anm.}; vgl. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **52**, 490). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Diacetonitril im Rohr auf 120°; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 27). Chinaldin-carbonsäure-(3) entsteht aus der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3538) beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 215° (N., S.). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 238° (v. M.), 251° (Zers.) (N., S.).

Nitril, 3-Cyan-chinaldin $C_{11}H_8N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CN$ *(S. 83)*. Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 131° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 27). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° zu Chinaldin-carbonsäure-(3) verseift.

2. ***4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2), 4-Methyl-chinaldinsäure, Lepidin-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 85)*. *B.* Bei der Oxydation von 4-Methyl-2-styryl-chinolin mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* **42** I, 523). — F: 183°.

3. ***2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Methyl-cinchoninsäure, Chinaldin-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 85)*. *B.* Das Amid entsteht beim Kochen von Isatin mit Aceton und verdünntem Ammoniak; man verseift es durch Erhitzen mit Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 290703; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 724).

Amid $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 86)*. *B.* s. o. bei der Säure. — F: 239° (B. & Co.).

4. ***5-Methyl-chinolin-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10-stündigem Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzonitril mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Arsensäure auf 140—145° (v. JAKUBOWSKI, *B.* **43**, 3028). — Nadeln (aus Wasser). F: 173—174°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Sehr leicht löslich in Mineralsäuren, Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen. — Das Calciumsalz gibt bei der trocknen Destillation 5-Methyl-chinolin und eine bei 200—202° schmelzende Verbindung. — $NH_4C_{11}H_8O_2N + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich an der Luft. — $Cu(C_{11}H_8O_2N)_2$. Blaßblaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2 + 8H_2O$ (?). Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln + aq. Leicht löslich in Wasser. Verliert an der Luft Salzsäure. — $2C_{11}H_9O_2N + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Stäbchen. Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_9O_2N + HNO_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und in verd. Säuren. — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—207°.

3. Carbonsäuren $C_{12}H_{11}O_2N$.

1. ***2-Methyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_{12}H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{——} & C\cdot CO_2H \\ \| & & \| \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{——} & C\cdot CO_2H \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 368). — Nadeln (aus Benzol). F: 174—175° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Ligroin und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig 1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyrrol.

Äthylester $C_{15}H_{17}O_2N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{——} & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem ω-Methylamino-acetophenon und Acetessigester durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessig oder durch Erhitzen mit Natriumcarbonat ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 367). — Säulen (aus Alkohol). F: 53—54°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

2. *2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)* $C_{12}H_{11}O_2N$ =
HC———C·CO_2H
C_6H_5·C·NH·C·CH_3.

1-Ureido-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{17}O_3N_3$ =
HC———C·CO_2·C_2H_5
C_6H_5·C·N(NH·CO·NH_2)·C·CH_3. Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 177; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 237.

3. *2.4-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(3)* $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben dem Amid beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-3-cyan-chinolin mit konz. Salzsäure auf 180° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 25). — Nadeln (aus Wasser). F: 231° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

Amid $C_{12}H_{12}ON_2$ = $NC_9H_4(CH_3)_2$·CO·NH_2. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Wasser). F: 198° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 25). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin.

Nitril, 2.4-Dimethyl-3-cyan-chinolin $C_{12}H_{10}N_2$ = $NC_9H_4(CH_3)_2$·CN. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-acetophenon mit Diacetonitril in Eisessig im Rohr auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. — Wird durch konz. Salzsäure bei 180° zur Säure und zum Amid verseift. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 203°.

4. **β-[2-Methyl-indoleninyliden-(3)]-buttersäure** $C_{13}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C=C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ N\end{matrix}>C\cdot CH_3$

Äthylester $C_{15}H_{17}O_2N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C=C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ N\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und Acetessigester in Alkohol auf Zusatz von konz. Salzsäure (SCHOLTZ, *B.* **46**, 1087). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{13}H_{11}O_2N$.

1. *β-[4-Methyl-chinolyl-(2)]-acrylsäure, Lepidin-[β-acrylsäure]-(2)* $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 97*). Krystalle (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 190° sich zu zersetzen und schmilzt bei ca. 210° zu einem braunen Öl (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* **42** I, 521).

2. *2.3-Trimethylen-chinolin-carbonsäure-(4), 2.3-Trimethylen-cinchoninsäure* $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von Isatin mit Cyclopentanon in alkoholisch-alkalischer Lösung (BORSCHE, *A.* **377**, 120). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 277—278° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. — Liefert bei der trocknen Destillation 2.3-Trimethylen-chinolin.

2. **1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9)** $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 99*). *B.* Zur Bildung aus Cyclohexanon und Isatin vgl. a. BORSCHE, *A.* **377**, 106. Das Amid entsteht beim Erhitzen von Cyclohexanon mit Isatin in 20%igem wäßrigem Ammoniak unter Druck auf 130—150°; man verseift es mit konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 290703; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 724). — Blättchen mit $2H_2O$. Wird bei 110—120° wasserfrei (Bo.). Löslich in Essigsäure (Bo.). — $3C_{14}H_{13}O_2N + 3HCl + 2AuCl_3 + 10H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 237° (Zers.) (Bo.). — $2C_{14}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Braune Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 222—223° (Bo.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 199,5° (Bo.).

Methylester $C_{15}H_{15}O_2N = NC_{13}H_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) durch Erwärmen mit Methyljodid in Methanol (BORSCHE, *A.* **377**, 108). — F: ca. 70°. Kp_{20}: ca. 200°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln sowie verd. Mineralsäuren. — $2C_{15}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 204—208°. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176—178°.

Äthylester $C_{16}H_{17}O_2N = NC_{13}H_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) durch Einw. von Äthyljodid (B., *A.* **377**, 108). — Nadeln. F: 55°. — $2C_{16}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Blätter (aus verd. Salzsäure). F: 193—194°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°.

Amid $C_{14}H_{14}ON_2 = NC_{13}H_{12}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. S. 513 bei der Säure. — Blättchen (aus Eisessig). F: 265° (BAYER & Co., D. R. P. 290703; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 724).

1.2.3.4 - Tetrahydro - acridin - [carbonsäure - (9) - äthylester] - hydroxyäthylat $C_{18}H_{23}O_3N = (HO)(C_2H_5)NC_{13}H_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{18}H_{22}O_2N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9)-äthylester mit Äthyljodid im Rohr auf 140° (BORSCHE, *A.* **377**, 109). Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 168°.

7 - Brom - 1.2.3.4 - tetrahydro - acridin - carbonsäure - (9) $C_{14}H_{12}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Cyclohexanon auf 5-Brom-isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei Wasserbad-Temperatur (B., *A.* **377**, 115). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 274—276° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 7-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin.

5.7 - Dibrom - 1.2.3.4 - tetrahydro - acridin - carbonsäure-(9) $C_{14}H_{11}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin und Cyclohexanon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei Wasserbad-Temperatur (B., *A.* **377**, 116). — Nadeln. F: 242°. Löslich in Alkohol und Essigsäure. — Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt in 5.7-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin überführen.

3. Carbonsäuren $C_{15}H_{15}O_2N$.

1. ***2.3 - Pentamethylen - chinolin - carbonsäure - (4), 2.3-Pentamethylen-cinchoninsäure*** $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cycloheptanon und Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge in der Wärme (BORSCHE, *A.* **377**, 122). — Nadeln (aus Eisessig). F: 291—292°. — Liefert beim Erhitzen 2.3-Pentamethylen-chinolin.

2. ***2 - Methyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - acridin - carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge in der Wärme (BORSCHE, *A.* **377**, 119). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 280—281° in Kohlendioxyd und 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin.

3. ***3 - Methyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - acridin - carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge in der Wärme (BORSCHE, *A.* **377**, 117). — Gelbliche Nadeln mit $1H_2O$ (aus Eisessig). Wird bei 120—130° wasserfrei. F: 291—293° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin vom Schmelzpunkt 81—82°.

9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{13}H_9O_2N$.

1. ***6.7 - Benzo - indol - carbonsäure - (2)*** („α-Naphthindolcarbonsäure") $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 99*). *B.* Beim Behandeln von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure mit Ferrosulfat und Ammoniak oder mit Natriumamalgam und Wasser (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **51**, 1240, 1243). — Krystalle (aus Chloroform). F: 213°. — Geht bei der Destillation in 6.7-Benzo-indol über.

2. ***Carbazol-carbonsäure-(1)*** $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 99)*. *B.* Zur Bildung aus Carbazol-kalium und Kohlendioxyd vgl. a. CASSELLA & Co., D. R. P. 241899; *C.* **1912** I, 299; *Frdl.* **10**, 260; Höchster Farbw., D. R. P. 263150; *C.* **1913** II, 730; *Frdl.* **11**, 169. Beim Erhitzen von Carbazol-magnesiumjodid (S. 163) im Kohlendioxyd-Strom auf 265—270° (ODDO, *G.* **41** I, 262). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 272° (H. F.), 275—276° (O.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig; unlöslich in Alkalidicarbonat-Lösung (H. F.). Beständig gegen siedende Soda-Lösung (C. & Co.).

Indophenol $C_{19}H_{12}O_3N_2$, Formel I oder II. *B.* Aus Carbazol-carbonsäure-(1) und 4-Nitroso-phenol in konz. Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 241899; *C.* **1912** I, 299; *Frdl.* **10**, 261). — Blauschwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und in Soda-Lösung mit rotvioletter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird bei Wasserzusatz violett (C. & Co., D. R. P. 241899). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelnatrium 6-[4-Oxy-anilino]-carbazol-carbonsäure-(1) (C. & Co., D. R. P. 241899). Liefert beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid-Lösung einen Schwefelfarbstoff, der Baumwolle aus alkal. Küpe dunkelblau färbt (C. & Co., D. R. P. 238857; *C.* **1911** II, 1289; *Frdl.* **10**, 306).

I. $O:C_6H_4:N\cdot$ … NH … CO_2H II. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:$ … N … CO_2H

Carbazol-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{15}H_{13}O_2N = HNC_{12}H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Carbazol-carbonsäure-(1) (CASSELLA & Co., D. R. P. 241899; *C.* **1912** I, 299; *Frdl.* **10**, 261). — Prismen (aus Äther). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Indophenol $C_{21}H_{16}O_3N_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus Carbazol-carbonsäure-(1)-äthylester und 4-Nitroso-phenol in konz. Schwefelsäure (C. & Co., D. R. P. 241899; *C.* **1912** I, 299; *Frdl.* **10**, 261). — Blaues Pulver. Unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner, in verd. Alkalilauge mit blauer Farbe (C. & Co., D. R. P. 241899). — Verwendung zur Herstellung eines Schwefelfarbstoffs: C. & Co., D. R. P. 238857; *C.* **1911** II, 1289; *Frdl.* **10**, 306.

III. $O:C_6H_4:N\cdot$ … NH … $CO_2\cdot C_2H_5$ IV. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:$ … N … $CO_2\cdot C_2H_5$

Carbazol-carbonsäure-(1)-chlorid $C_{13}H_8ONCl = HNC_{12}H_7\cdot COCl$. *B.* Aus Carbazol-carbonsäure-(1) und Phosphorpentachlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 263150; *C.* **1913** II, 730; *Frdl.* **11**, 170). — F: 175°.

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{11}O_2N$.

1. ***9.10-Dihydro-acridin-carbonsäure-(9)*** $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

10-Methyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 10-Methyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CN)}{N(CH_3)}>C_6H_4$ *(S. 100)*. Gibt beim Erwärmen mit Eisessig bei Luftzutritt 10-Methyl-9-cyan-acridiniumacetat (KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **51**, 389).

2. ***1.2-Dihydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(2), 1.2-Dihydro-5.6-benzo-chinaldinsäure*** $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1.2-Dihydro-5.6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(1.2)-dinitril, 1.2-Dicyan-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolin $C_{15}H_9N_3 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=}CH}{N(CN)\cdot CH\cdot CN}$. Diese Konstitution erteilen MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 760, 763, dem „β-Naphthochinolindicyanid" (S. 172).

3. 9-Methyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)

$C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9) $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(CO_2H)}{N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils (S. 516) mit alkoh. Kalilauge im

Rohr auf 160—170° (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **44**, 2054, 2057). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). Schwärzt sich bei 130°. F: 160° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol; löslich in heißem Wasser mit blauer Fluorescenz. — Spaltet sich beim Umkrystallisieren, beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Kohlendioxyd und 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin.

9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 9.10-Dimethyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4<\substack{C(CH_3)(CN)\\N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Bei Zusatz von Kaliumcyanid-Lösung zu einer mit Äther überschichteten wäßrigen Lösung von 9-Methyl-acridin-chlormethylat (K., A., *B.* **44**, 2055). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Löslich in Äther. Unlöslich in verd. Salzsäure. — Läßt sich aus konz. Salzsäure unverändert umkrystallisieren. Wird bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht verändert. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 160—170° 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9) und 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 138—139°. Wird durch Wasser oder verd. Alkohol sofort hydrolysiert.

3.6-Dibrom-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 3.6-Dibrom-9.10-dimethyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{16}H_{12}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9.10-Dimethyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin und Brom in Chloroform (KAUFMANN, WIDMER, *B.* **44**, 2060, 2065). — Stark lichtbrechende Krystalle (aus Benzol). Schwärzt sich bei 220°. F: 228°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

4. **2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-cinchoninsäure, Py-Tetrahydro-atophan** $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck bei Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung bei 59° (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1601). — F: 218°. Leicht löslich in Alkohol sowie in Säuren und Alkalien. — Hydrochlorid. F: 235°. Leicht löslich in sehr verd. Salzsäure.

5. **α-[1.2-Dihydro-5.6-benzo-chinolyl-(2)]-isobuttersäure** $C_{17}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

α-[1-Isobutyryl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolyl-(2)]-isobuttersäure $C_{21}H_{23}O_3N = C_{10}H_6<\substack{CH{=\!=\!=}CH\\N[CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H}$. *B.* Aus Dimethylketen-β-Naphthochinolin (S. 423) beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 22). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 171°. — Zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure quantitativ in 5.6-Benzo-chinolin und Isobuttersäure.

10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_2N$.

1. **Acridin-carbonsäure-(9)** $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Acridin-[carbonsäure-(9)-nitril]-hydroxymethylat, 10-Methyl-9-cyan-acridiniumhydroxyd $C_{15}H_{12}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_8\cdot CN$. *B.* Das essigsaure Salz entsteht beim Erwärmen von 10-Methyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin mit Eisessig bei Luftzutritt (KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **51**, 389). Das Perchlorat erhält man beim Zusatz von Perchlorsäure zur verd. Lösung des essigsauren Salzes (K., S.). — Perchlorat $C_{15}H_{11}N_2\cdot ClO_4$. Gelbbraune Blätter (aus angesäuertem Wasser oder Alkohol). Explosiv. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und fluoresciert grünlich; die Farbe der Lösung wird auf Eiszusatz nicht verändert.

2. **2-Äthyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Äthyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 102)*. F: 278—281° (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 991).

3. Carbonsäuren $C_{17}H_{15}O_2N$.

1. ***2-Propyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Propyl-5.6-benzo-cinchoninsäure*** $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Butyraldehyd mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 991). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, Äther, kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in heißem Alkohol.

CO_2H · $CH_2 \cdot C_2H_5$ · N

2. ***2-Isopropyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Isopropyl-5.6-benzo-cinchoninsäure*** $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 102)*. Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 260° (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 991). Unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig, schwer in Benzol.

CO_2H · $CH(CH_3)_2$ · N

4. Carbonsäuren $C_{18}H_{17}O_2N$.

1. ***α-Phenyl-α-[1.2-dihydro-chinolyl-(2)]-propionsäure*** $C_{18}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

CH═CH · NH · CH·C(CH₃)(C₆H₅)·CO₂H

α-Phenyl-α-[1-(α-phenyl-propionyl)-1.2-dihydro-chinolyl-(2)]-propionsäure $C_{27}H_{25}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CH=\!=\!=\!=CH}_{N[CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot CH\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2H}$. *B.* Aus Methylphenylketen-Chinolin (S. 430) beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (STAUDINGER, RUŽIČKA, *A.* **380**, 287, 300). — F: 94—96°.

2. ***2-Isobutyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Isobutyl-5.6-benzo-cinchoninsäure*** $C_{18}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 102)*. F: 250° (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 991).

CO_2H · $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ · N

5. 2-n-Heptyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-n-Heptyl-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{21}H_{23}O_2N$,

s. nebenstehende Formel *(S. 103)*. Gelbe Platten. F: 240—243° (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 991). Unlöslich in Äther, Benzol und Aceton, löslich in heißem Alkohol.

CO_2H · $[CH_2]_6 \cdot CH_3$ · N

11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{16}H_{11}O_2N$.

1. ***2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit Salzsäure auf 180° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (Zers.).

CO_2H · C_6H_5 · N

Nitril, 2-Phenyl-3-cyan-chinolin $C_{16}H_{10}N_2 = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von β-Imino-β-phenyl-propionsäurenitril mit 2-Amino-benzaldehyd in absol. Alkohol auf 180° (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194°.

2. ***4-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(2), 4-Phenyl-chinaldinsäure*** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_5 · N · CO_2H

Chlorid $C_{16}H_{10}ONCl = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Phenyl-chinaldinsäure mit Thionylchlorid (BESTHORN, *B.* **46**, 2766). — Krystalle (aus Ligroin). F: 116° (Rotfärbung). Leicht löslich in organischen Solvenzien. — Wird von Wasser leicht zersetzt. Gibt bei Einw. von Chinolin in Benzol den Farbstoff $C_{25}H_{16}ON_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{25}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WIELAND, HETTCHE, HOSHINO, *B.* **61** [1928], 2371. — *B.* Aus 4-Phenyl-chinaldinsäure-chlorid und Chinolin in Benzol bei Zimmertemperatur (BESTHORN, *B.* **46**, 2766). — Braunrote Prismen (aus Benzol). Schmilzt unscharf oberhalb 240°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol und Äther; die Lösungen sind rot und fluorescieren (B.). — Gibt bei 10—12-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—75° 4-Phenyl-chinaldinsäure und Carbostyril (B.).

C_6H_5 · N═ —CO— N (?)

3. ***2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-cinchoninsäure, Atophan*** (Cinchophen, Artamin) $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 103)*. *B.* Zur Bildung aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin vgl. Boehm, Bournot, *B.* **48**, 1571. Zur Bildung aus Isatinsäure und Acetophenon vgl. Kalle & Co., D. R. P. 287304; *C.* **1915** II, 933; *Frdl.* **12**, 719. Beim Erhitzen von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf 130° (Bayer & Co., D. R. P. 290703; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 724). — Nadeln (aus Methanol). F: 209° (K. & Co., D. R. P. 287304), 212—213° (Boe., Bou.). Löslich in der Siedehitze in 20 Tln. absol. Alkohol, 25 Tln. Methanol, 35 Tln. Aceton und 250 Tln. Benzol (Boe., Bou.). — Gibt beim Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung 6-Phenyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4), 2-Phenyl-benzoxazol, Kohlendioxyd, Oxalsäure und etwas Benzoesäure (Boe., Bou.). Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung bildet sich unter 1 Atm. Überdruck bei 59° Py-Tetrahydro-atophan (S. 516), unter 3 Atm. Überdruck bei 52° Dekahydro-atophan (S. 509) (Skita, Brunner, *B.* **49**, 1601, 1602). Liefert beim Nitrieren 2-[4-Nitro-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 279195; *C.* **1914** II, 1175; *Frdl.* **12**, 713). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure von 7% SO_3-Gehalt auf 175—190° oder bei längerer Einw. von Schwefeltrioxyd-Dampf bei 40—50° entsteht 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(x) (Ch. F. Sch., D. R. P. 270994; *C.* **1914** I, 1131; *Frdl.* **11**, 972). Mercurierung: Chem Fabr. v. Heyden, D. R. P. 289246; *C.* **1916** I, 194; *Frdl.* **12**, 857; vgl. Dominikiewicz, *Roczniki Chemji* **11** [1931], 664; *C.* **1931** II, 3485. Über eine Verbindung mit Tannin vgl. K. & Co., D. R. P. 287993; *C.* **1915** II, 1160; *Frdl.* **12**, 721. — Atophan wird im menschlichen Organismus zu 8-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) oxydiert (Dohrn, *Bio. Z.* **43**, 240; vgl. Skórczewski, Sohn, *C.* **1912** I, 1790; **1913** I, 1297); über weitere Umwandlungsprodukte vgl. Dohrn. Zur physiologischen Wirkung von Atophan vgl.: Starkenstein, *Ar. Pth.* **65**, 180; Fromherz, *Bio. Z.* **35**, 494; Skór., Sohn, *C.* **1912** II, 1381; Skór., *C.* **1912** II, 1679; **1913** II, 1067; Frank, Przedborski, *Ar. Pth.* **68**, 353; Schittenhelm, Ullmann, *C.* **1913** I, 1214; Fasiani, *C.* **1913** I, 1215; Retzlaff, *C.* **1913** I, 1215; Biberfeld, *C.* **1913** II, 705; Rosenberg, *C.* **1913** II, 1692; Steinitz, *H.* **90**, 120; Bass, *Ar. Pth.* **76**, 57; Frank, Pietrulla, *Ar. Pth.* **77**, 361; Greinert, *Ar. Pth.* **77**, 458; Griesbach, Samson, *Bio. Z.* **94**, 277; P. J. Hanzlik, Actions and uses of the salicylates and cinchophen in medicine [London-Baltimore 1927]. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in konz. Natronlauge (Boe., Bou.). — Strontiumsalz. Ist unter dem Namen „Iriphan" als Heilmittel gegen Gicht im Handel (vgl. *C.* **1916** II, 417). — $UO_2(C_{16}H_{10}O_2N)_2$. Dunkelgelbes Pulver. Verkohlt oberhalb 300°; löslich in heißem Glycerin, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (A. Müller, *Z. anorg. Ch.* **103**, 67). — Über Eisensalze, die sich von der Base $[Fe_3(C_{16}H_{10}O_2N)_6(OH)_2]\cdot OH$ ableiten, vgl. Weinland, Paschen, *Z. anorg. Ch.* **92**, 110. — $NaC_{16}H_{10}O_2N + C_{16}H_{11}O_2N + H_2CO_3$. Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich unterhalb 160° unter Entwicklung von Kohlendioxyd; beim Kochen mit Wasser scheidet sich 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) ab (Ch. F. Sch., D. R. P. 285499; *C.* **1915** II, 448; *Frdl.* **12**, 711). — Salz des Glycinäthylesters. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Toluol). F: 135°; schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig (Ch. F. Sch., D. R. P. 249766; *C.* **1912** II, 654; *Frdl.* **11**, 971). — Verbindung des Natriumsalzes mit Kaffein s. bei Kaffein, Syst. No. 4136.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{17}H_{13}O_2N = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 104)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) und Methyljodid vgl. a. Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 275963; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 973. — F: 61° (Ch. F. Sch., D. R. P. 275963). — Schmeckt bitter (Ch. F. Sch., D. R. P. 244788; *C.* **1912** I, 1064; *Frdl.* **10**, 1183). Wurde unter dem Namen „Novatophan K" als Ersatzmittel für Novatophan (S. 521) vorgeschlagen (vgl. G. Fränkel, Die Arzneimittel-Synthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 835). — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 426.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{18}H_{15}O_2N = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 104)*. F: 59° (vgl. *C.* **1912** II, 1986). — Schmeckt bitter (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 244788; *C.* **1912** I, 1064; *Frdl.* **10**, 1183). — Über eine Verbindung mit Tannin vgl. Kalle & Co., D. R. P. 287993; *C.* **1915** II, 1160; *Frdl.* **12**, 721. — Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen: Impens, *C.* **1914** I, 564.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-isoamylester $C_{21}H_{21}O_2N = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) beim Erwärmen mit Isoamylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 130—140° oder beim Erhitzen ihres Natriumsalzes mit Isoamylchlorid im Rohr auf 190—200° (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 287959; *C.* **1915** II, 1124; *Frdl.* **12**, 711). — Hellgelbes Öl. Kp_2: 235—240°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-phenylester $C_{22}H_{15}O_2N = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen mit Phenol und Phosphoroxychlorid auf 180° (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 244788; *C.* **1912** I, 1064; *Frdl.* **10**,

1183). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (Ch. F. SCH.). — Zur Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung vgl. IMPENS, *C.* **1914** I, 564.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-β-naphthylester $C_{26}H_{17}O_2N = NC_9H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) beim Kochen mit β-Naphthol und Phosphoroxychlorid in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 244788; *C.* **1912** I, 1064; *Frdl.* **10**, 1184). — Gelbliche Krystalle. F: 130°. Löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalilauge.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-acetonylester $C_{19}H_{15}O_3N = NC_9H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ [1]). *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Chloraceton in Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 267209; *C.* **1913** II, 2015; *Frdl.* **11**, 976). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°; löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalilauge (B. & Co.). — Zur Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung vgl. IMPENS, *C.* **1914** I, 564.

[2-Phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-glykolsäure-äthylester [1]) $C_{20}H_{17}O_4N = NC_9H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Chloressigsäureäthylester in Alkohol unter Druck auf ca. 120° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 267208; *C.* **1913** II, 2015; *Frdl.* **11**, 973). — Krystalle. F: 60°. Kp_{15}: oberhalb 250°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Olivenöl.

[2-Phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-glykolsäure-l-menthylester $C_{28}H_{31}O_4N = NC_9H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ [1]). *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Chloressigsäure-l-menthylester in Alkohol im Rohr auf 125—135° (Ch. F. SCH., D. R. P. 267208; *C.* **1913** II, 2015; *Frdl.* **11**, 973). — Öl. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

[2-Phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-salicylsäure $C_{23}H_{15}O_4N = NC_9H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Thionylchlorid und Salicylsäure in Benzol in der Wärme (BAYER & Co., D. R. P. 261028; *C.* **1913** II, 191; *Frdl.* **11**, 975). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B. & Co.). Leicht löslich in Soda-Lösung (B. & Co.). — Wird bei längerem Erhitzen mit Alkalien in Salicylsäure und 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) gespalten (B. & Co.). — Zur Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung vgl. IMPENS, *C.* **1914** I, 564.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-[β-salicoyloxy-äthylester] oder **[2-Phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-salicylsäure-[β-oxy-äthylester]** $C_{25}H_{19}O_5N = NC_9H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ oder $NC_9H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und Salicylsäure-[β-oxy-äthylester] in Benzol in der Wärme (B. & Co., D. R. P. 261028; *C.* **1913** II, 191; *Frdl.* **11**, 975). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (B. & Co.). — Zur Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung vgl. IMPENS, *C.* **1914** I, 564.

2.3.4.6-Tetraacetyl-1-[2-phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-d-glucose $C_{30}H_{29}O_{11}N = NC_9H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$ s. unter d-Glucose, Syst. No. 4753 E.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-chlorid $C_{16}H_{10}ONCl = NC_9H_5(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erhitzen von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Thionylchlorid; das freie Chlorid erhält man beim Erhitzen des Hydrochlorids im Vakuum auf 130° (ROJAHN, SCHULTEN, *Ar.* **1926**, 349, 353; vgl. Chem. Fabr SCHERING, D. R. P. 252643; *C.* **1912** II, 1757; *Frdl.* **11**, 971; ROSENMUND, *B.* **54** [1921], 2894). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 81—82° (Ros.), 80—83° (ROJ., SCH.). Sehr zersetzlich (Ros.; ROJ., SCH.). — $C_{16}H_{10}ONCl + HCl$. F: ca. 153° (Zers.) (ROJ., SCH.). Wird durch Wasser unter Bildung von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) zersetzt (ROJ., SCH.; vgl. Ch. F. SCH.).

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 104)*. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon mit Isatin in 20%igem wäßr. Ammoniak im Autoklaven auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 290703; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 724). Aus 2.3.4.6-Tetraacetyl-1-[2-phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-d-glucose bei Einw. von methylalkoholischem Ammoniak (KARRER, *B.* **50**, 836). Zur Bildung aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak vgl. a. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 252643; *C.* **1912** II, 1757; *Frdl.* **11**, 971. — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Toluol). F: 195° (Ch. F. SCH.), 196° (KAR.), 199° (B. & Co., D. R. P. 290703). Leicht löslich in Alkohol und in Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalilauge (Ch. F. SCH.). — Gibt beim Erhitzen auf ca. 365° 2-Phenyl-4-cyan-chinolin (B. & Co., D. R. P. 288243; *C.* **1915** II, 1226; *Frdl.* **12**, 724). Wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130° verseift (B. & Co., D. R. P. 290703). Über eine Verbindung mit Tannin vgl. KALLE & Co., D. R. P. 287993; *C.* **1915** II, 1160; *Frdl.* **12**, 721.

---

[1]) Möglicherweise kommt der Verbindung eine betainartige Konstitution zu.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Phenyl-4-cyan-chinolin $C_{16}H_{10}N_2$ = $NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid beim Erhitzen auf ca. 365° (BAYER & Co., D. R. P. 288243; *C.* **1915** II, 1226; *Frdl.* **12**, 724). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Kp: ca. 365°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in verd. Säuren. — Beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure entsteht 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid.

6-Jod-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Jod-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_2NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und 4-Jod-anilin in Eisessig auf dem Wasserbad (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 288303; *C.* **1915** II, 1268; *Frdl.* **12**, 714). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 249—250°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Methanol und Eisessig, schwerer in heißem Chloroform, schwer in heißem Benzol. Leicht löslich in Natriumcarbonat-Lösung, Alkalilauge und Ammoniak.

2-[4-Jod-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Jod-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_2NI = NC_9H_5(C_6H_4I)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilin, 4-Jod-benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol oder aus 4-Jod-acetophenon und Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge in der Wärme (Ch. F. SCH., D. R. P. 288303; *C.* **1915** II, 1268; *Frdl.* **12**, 714, 715). — Krystalle (aus Alkohol). F: 249—250°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Ammoniak, verd. Natronlauge und Natriumcarbonat-Lösung.

2-[2-Nitro-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_4N_2 = NC_9H_5(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilin, 2-Nitro-benzaldehyd und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (Ch. F. SCH., D. R. P. 279195; *C.* **1914** II, 1175; *Frdl.* **12**, 712). — F: 253—255°. — Liefert beim Erwärmen mit Ferrosulfat in wäßr. Ammoniak 2-[2-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4).

2-[3-Nitro-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_4N_2 = NC_9H_5(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilin, 3-Nitro-benzaldehyd und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (Ch. F. SCH., D. R. P. 279195; *C.* **1914** II, 1175; *Frdl.* **12**, 712). — F: 260° (unkorr.). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelnatrium in wäßr. Lösung 2-[3-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4).

2-[4-Nitro-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_4N_2 = NC_9H_5(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilin, 4-Nitro-benzaldehyd und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (Ch. F. SCH., D. R. P. 279195; *C.* **1914** II, 1175; *Frdl.* **12**, 713). Beim Nitrieren von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Ch. F. SCH.). — F: 255° bis 256°. — Liefert bei der Reduktion 2-[4-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4).

2. Carbonsäuren $C_{17}H_{13}O_2N$.

1. ***4-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{17}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben dem Amid beim Erhitzen von 4-Methyl-2-phenyl-3-cyan-chinolin mit konz. Salzsäure auf 200° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 26). — Nadeln. F: 284—285° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Amid $C_{17}H_{14}ON_2 = NC_9H_4(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln. F: 189—190° (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 26).

Nitril, 4-Methyl-2-phenyl-3-cyan-chinolin $C_{17}H_{12}N_2 = NC_9H_4(CH_3)(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von β-Imino-β-phenyl-propionsäurenitril mit 2-Amino-acetophenon in Eisessig auf 150° (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 25). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°. Löst sich in Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° 4-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3) und ihr Amid.

2. ***6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{17}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 107)*. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure (7% SO_3-Gehalt) auf 180—190° 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(x) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 270994; *C.* **1914** I, 1131; *Frdl.* **11**, 972). — Umwandlung im Organismus: DOHRN, *Bio. Z.* **43**, 243. — Salz des Glycinäthylesters. Krystallpulver (aus absol. Alkohol). F: 126° bis 127° (Ch. F. SCH., D. R. P. 249766; *C.* **1912** II, 654; *Frdl.* **11**, 971).

Äthylester $C_{19}H_{17}O_2N = NC_9H_4(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Äthylchlorid oder Äthylbromid in verd. Natronlauge im Autoklaven auf ca. 120° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 275963; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 973). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74—76° (Ch. F. SCH.), 75—76° (MOSSLER,

C. **1913** I, 560). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (M.). — Findet unter dem Namen „Novatophan" als Heilmittel gegen Gicht Verwendung (vgl. RABOW, *Ch. Z.* **37**, 451, 488).

Isoamylester $C_{22}H_{23}O_2N = NC_9H_4(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) und Isoamylalkohol beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in der Wärme (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287959; *C.* **1915** II, 1124; *Frdl.* **12**, 711). — Goldgelbes Öl. Kp_7: 263°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

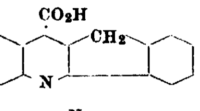
Acetonylester $C_{20}H_{17}O_3N = NC_9H_4(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$[1]. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Chloraceton in Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 267209; *C.* **1913** II, 2015; *Frdl.* **11**, 976). — F: 197—198°.

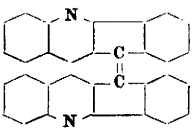
Amid $C_{17}H_{14}ON_2 = NC_9H_4(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Kochen mit Thionylchlorid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 252643; *C.* **1912** II, 1757; *Frdl.* **11**, 971). — Nadeln (aus Aceton). F: 257°.

3. **4-Methyl-2-p-tolyl-chinolin-carbonsäure-(3)** $C_{18}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 4-Methyl-2-p-tolyl-3-cyan-chinolin $C_{18}H_{14}N_2 = NC_9H_4(CH_3)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von β-Imino-β-p-tolyl-propionsäurenitril mit 2-Amino-acetophenon in Eisessig auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 26). — Gelbliche Nadeln. F: 144°.

12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_2N$.





1. **[Indeno-1'.2':2.3-chinolin]-carbonsäure-(4), 2.3(CH₂)-Benzylen-cinchoninsäure** $C_{17}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Indanon-(1) mit Isatin in Natronlauge (NOELTING, HERZBAUM, *B.* **44**, 2588). — Blaßgelbe Krystalle (aus Anisol). Schmilzt oberhalb 330° unter Zersetzung. Schwer löslich in Toluol und Eisessig, leichter in Nitrobenzol. — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt [Indeno-1'.2':2.3-chinolin]. Bei der Destillation über Bleioxyd bildet sich die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3501).

2. **2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-cinchoninsäure** („Tetrahydrophenylnaphthochinolincarbonsäure") $C_{20}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 110*). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Brenztraubensäure und Benzaldehyd auf β-Naphthylamin in heißem Alkohol (CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II, 264, 265; *G.* **46** I, 140, 142; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] **23** II, 266, 268; vgl. C., LUZZATTO, *R. A. L.* [5] **22** I, 306; *G.* **44** I, 67; C., ZERBINI, *G.* **50** II [1920], 319). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 226° (C., L.; C., *G.* **52** II [1922], 44; vgl. a. C., BARATTINI, *G.* **56** [1926], 132). Löslich in warmem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin (C., L.). Löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak (C., L.; C., *G.* **46** I, 142; C., BUO.). Unlöslich in verd. Säuren (C., L.). — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin (C., L.; C., *R. A. L.* [5] **23** II, 265; *G.* **46** I, 142; C., BUO.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung 2-Phenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure (C., *R. A. L.* [5] **23** II, 264; *G.* **46** I, 141; C., BUO.; vgl. a. C., BA.). — Steigert die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (C., L.).

Methylester $C_{21}H_{19}O_2N = HNC_{13}H_{10}(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-cinchoninsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II, 264; *G.* **46** I, 140; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] **23** II, 266; vgl. C., *G.* **52** II [1922], 44). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (C., *G.* **46** I, 140; C., BUO.).

[1]) Möglicherweise kommt der Verbindung eine betainartige Konstitution zu.

1-Benzoyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 1-Benzoyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{27}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_{13}H_{10}(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des Methylesters (s. u.) mit 7%iger alkoholischer Kalilauge (CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II, 265; *G.* **46** I, 143; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] **23** II, 269). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221°. Schwer löslich in organischen Solvenzien. Löslich in Soda-Lösung und Ammoniak.

Methylester $C_{28}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_{13}H_{10}(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester mit Benzoylchlorid in Pyridin (CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II, 265; *G.* **46** I, 143; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] **23** II, 268). — Schuppen (aus Alkohol). F: 211°. Schwer löslich in Alkohol.

3. **2-Bornyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Bornyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** $C_{24}H_{25}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Hydropinencarbonsäurealdehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 90) mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure in Alkohol (HOUBEN, DOESCHER, *B.* **48**, 3438). — F: 294°.

13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_2N$.

1. **9-Phenyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)** $C_{20}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{16}N_2 = C_6H_4{<}{C(C_6H_5)(CN)\atop N(CH_3)}{>}C_6H_4$ *(S. 111).* Reagiert mit Brom in Chloroform unter Bildung von 10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin (KAUFMANN, WIDMER, *B.* **44**, 2060, 2063). Wird von Jod in Chloroform nicht angegriffen (K., W.). Bleibt bei tagelangem Erhitzen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge, selbst mit wäßriger Kalilauge unter Druck bei 140°, unverändert; beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 130—140° entsteht 10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (K., ALBERTINI, *B.* **44**, 2057).

10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{14}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin beim Erwärmen mit Brom in Chloroform (KAUFMANN, WIDMER, *B.* **44**, 2060, 2063). Bei kurzem Kochen von 3.6-Dibrom-9-phenyl-acridin-brommethylat mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (K., W.). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 208—209° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

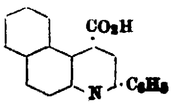
2. **9-Benzyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)** $C_{21}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

10-Methyl-9-benzyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 10-Methyl-9-benzyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{22}H_{18}N_2 = CH_3\cdot N{<}{C_6H_4\atop C_6H_4}{>}C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz des 10-Methyl-9-benzyl-acridiniumhydroxyds durch Einw. von Kaliumcyanid (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **44**, 2056). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (unkorr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht verändert.

14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_2N$.

1. **Carbonsäuren** $C_{20}H_{13}O_2N$.

1. ***2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („α-Phenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 113).* *B.* Bei der Oxydation von 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-cinchoninsäure mit Permanganat in alkal. Lösung (CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II, 264;



G. **46** I, 141; C., Buogo, *R. A. L.* [5] **23** II, 267). — F: 294° (C., *G.* **46** I, 141; C., B.). — Bewirkt Steigerung der Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (C., Luzzatto, *R. A. L.* [5] **22** I, 307; *G.* **44** I, 70).

Methylester $C_{21}H_{15}O_2N = NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 113).* Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (Ciusa, Buogo, *R. A. L.* [5] **23** II, 268; C., *G.* **46** I, 142).

2. ***2-α-Naphthyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-α-Naphthyl-cinchoninsäure*** $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Anilin mit α-Naphthaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 284232; *C.* **1915** II, 54; *Frdl.* **12**, 719). Beim Erwärmen von Methyl-α-naphthyl-keton mit Isatin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Ch. F. Sch.). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Benzol und Essigester.

3. ***2-β-Naphthyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-β-Naphthyl-cinchoninsäure*** $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-β-naphthyl-keton mit Isatin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 284232; *C.* **1915** II, 54; *Frdl.* **12**, 718). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 234°. Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Essigester und verd. Alkalien.

2. **6-Methyl-2-β-naphthyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2-β-naphthyl-cinchoninsäure** $C_{21}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von p-Toluidin mit β-Naphthaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 284232; *C.* **1915** II, 54; *Frdl.* **12**, 719). Beim Erwärmen von Methyl-β-naphthyl-keton mit 5-Methyl-isatin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Ch. F. Sch.). — Krystalle. F: 249°. Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Essigester.

3. **3-Äthyl-2-phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Äthyl-2-phenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** („β-Äthyl-α-phenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{22}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Butyrylameisensäure mit Benzaldehyd und β-Naphthylamin in absol. Alkohol (Blaise, *Bl.* [4] **19**, 17). — Gelbe Nadeln (aus verd. Ameisensäure). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-29}O_2N$.

1. **2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2.3-Diphenyl-cinchoninsäure** $C_{22}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 114).* Zur Harnsäure ausschwemmenden Wirkung vgl. a. Impens, *C.* **1914** I, 563.

2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-acetonylester $C_{25}H_{19}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ [1]). *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Chloraceton in Toluol (Bayer & Co., D. R. P. 267209; *C.* **1913** II, 2015; *Frdl.* **11**, 976). — Geschmackloses Pulver. F: 170°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Säuren.

2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-[6-methyl-2-carboxy-phenylester] $C_{30}H_{21}O_4N = NC_9H_4(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Erwärmen mit Phosgen in Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit o-Kresotinsäure (Ergw. Bd. X, S. 96) in Benzol (B. & Co., D. R. P. 261028; *C.* **1913** II, 191; *Frdl.* **11**, 975). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250°.

2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid $C_{22}H_{16}ON_2 = NC_9H_4(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Isatin und Desoxybenzoin beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 288243; *C.* **1915** II, 1226; *Frdl.* **12**, 724). — F: 278°. Schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2.3-Diphenyl-4-cyan-chinolin.

2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril, 2.3-Diphenyl-4-cyan-chinolin $C_{22}H_{14}N_2 = NC_9H_4(C_6H_5)_2\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-

[1]) Möglicherweise kommt der Verbindung eine betainartige Konstitution zu.

amid über den Schmelzpunkt (B. & Co., D. R. P. 288243; *C.* **1915** II, 1226; *Frdl.* **12**, 724). — Gelbliche, stark lichtbrechende Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

6.8-Dibrom-2.3-diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6.8-Dibrom-2.3-diphenyl-cinchoninsäure $C_{22}H_{13}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Desoxybenzoin mit 5.7-Dibrom-isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (B. & Co., D. R. P. 249765; *C.* **1912** II, 653; *Frdl.* **11**, 969). — Nadeln. F: 250°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. Carbonsäuren $C_{23}H_{17}O_2N$.

1. ***3-Phenyl-2-p-tolyl-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-2-p-tolyl-cinchoninsäure*** $C_{23}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-desoxybenzoin mit Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; *C.* **1912** II, 653; *Frdl.* **11**, 969). Das Amid entsteht beim Erhitzen von 4-Methyl-desoxybenzoin mit Isatin und wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 130°; man verseift es mit konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 290703; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 724). — Nadeln. F: 304°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol (B. & Co., D. R. P. 249765).

Amid $C_{23}H_{18}ON_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Blättchen. F: 299° (B. & Co., D. R. P. 290703; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 724).

2. ***6-Methyl-2.3-diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2.3-diphenyl-cinchoninsäure*** $C_{23}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit 5-Methylisatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; *C.* **1912** II, 653; *Frdl.* **11**, 968). — Krystalle (aus Alkohol). F: 319°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol.

3. Carbonsäuren $C_{24}H_{19}O_2N$.

1. ***6-Methyl-3-phenyl-2-p-tolyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-3-phenyl-2-p-tolyl-cinchoninsäure*** $C_{24}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-desoxybenzoin mit 5-Methyl-isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; *C.* **1912** II, 653; *Frdl.* **11**, 969). — Nadeln. F: 290°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol.

2. ***6.8-Dimethyl-2.3-diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6.8-Dimethyl-2.3-diphenyl-cinchoninsäure*** $C_{24}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit 5.7-Dimethyl-isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; *C.* **1912** II, 653; *Frdl.* **11**, 969). — Nadeln (aus Alkohol). F: 245°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol.

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N$.

1. Pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5), Pyrrolidin-α.α'-dicarbonsäure

$C_6H_9O_4N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ HO_2C\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$.

N-Phenyl-pyrrolidin-α.α'-dicarbonsäure-dimethylester $C_{14}H_{17}O_4N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$ (*S. 120*). *B.* Bei längerem Erhitzen von α.α'-Dibrom-adipinsäure-dimethylester (F: 75°) mit Anilin im Wasserbad (LE SUEUR, HAAS, *Soc.* **97**, 178). — Kp_{32}: 225—230°.

N-Phenyl-pyrrolidin-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{16}H_{21}O_4N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (*S. 120*). *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (F: 66°) mit Diäthylanilin auf 190° (LE SUEUR, HAAS, *Soc.* **97**, 177).

2. Piperidin-dicarbonsäure-(2.6), Piperidin-α.α'-dicarbonsäure, Hexahydrodipicolinsäure $C_7H_{11}O_4N$ = $HO_2C \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H$ (verbunden durch $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$) *(S. 121)*. *B.* Eine der beiden stereoisomeren Formen entsteht aus Pyridin-dicarbonsäure-(2.6) durch Hydrierung in Essigsäure bei Gegenwart von kolloidaler Platin-Lösung bei ca. 40° (HESS, WISSING, *B.* **48**, 1909); bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man ein Gemisch der beiden Stereoisomeren (H., W.).

N-Methyl-piperidin-α.α'-dicarbonsäure, N-Methyl-hexahydrodipicolinsäure, Scopolinsäure $C_8H_{13}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_8(CO_2H)_2$ *(S. 121)*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von α.α'-Dibrom-pimelinsäurediäthylester mit überschüssiger 33%iger absolut-alkoholischer Methylamin-Lösung im Rohr erst auf 100°, dann auf 130° und Kochen des Eindampfrückstandes mit Barytwasser (E. SCHMIDT, *Ar.* **253**, 606, 617). Bei 4-stdg. Erhitzen des Hydrochlorids der aus Pyridin-α.α'-dicarbonsäure durch katalytische Hydrierung gewonnenen Piperidin-α.α'-dicarbonsäure mit verd. Formaldehyd-Lösung auf 135—140° (HESS, WISSING, *B.* **48**, 1910). Zur Bildung durch Oxydation von Dihydroscopolin vgl. a. HESS, SUCHIER, *B.* **48**, 2066. — Die krystallwasserhaltige Verbindung schmilzt bei 225° (Zers.), die wasserfreie Verbindung bei 230° (H., W.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in Äther (SCH., *Ar.* **253**, 500); sehr schwer löslich in heißem absolutem Alkohol (H., W.). Verhält sich bei der Titration mit 0,1n-Kalilauge gegen „Rosolsäure" (Aurin) oder Phenolphthalein wie eine einbasische Säure (SCH., *Ar.* **253**, 501). — Geht beim Schmelzen in eine anscheinend einbasische Säure über, die aus Wasser in Säulen krystallisiert, bei 258° unter Aufschäumen schmilzt, in Wasser löslich und in Alkohol schwer löslich ist (SCH., *Ar.* **253**, 501). — $CuC_8H_{11}O_4N + H_2O$. Blaue Nadeln. Verfärbt sich bei ca. 235° (H., W.; H., S.). Gibt das Krystallwasser erst bei 150° ab (SCH., *Ar.* **253**, 500, 616). — $CuC_8H_{11}O_4N + 5H_2O$. Blaue Nadeln (aus Wasser). Gibt bei 100° $4H_2O$ ab (SCH., *Ar.* **253**, 499, 616). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser. — $C_8H_{13}O_4N + HCl$. Krystallisiert nach SCH. (*Ar.* **253**, 502, 617) aus Wasser in wasserfreien Tafeln, nach H., S. (*B.* **48**, 2066 Anm. 2) aus Alkohol in Tafeln mit 1 H_2O, das bei 130° entweicht. F: 224—225° (Zers.) (SCH.), 225—226° (Zers.) (H., W.; H., S.). Ist hygroskopisch; sehr schwer löslich in Eisessig und Aceton (H., W.). — $C_8H_{13}O_4N + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Gelbe Tafeln oder Säulen. Zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt (SCH.). Leicht löslich in Wasser.

N-Methyl-piperidin-α.α'-[dicarbonsäure-dimethylester]-hydroxymethylat, N-Methyl-hexahydrodipicolinsäure-dimethylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{21}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_5H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 122)*. — Jodid $C_{11}H_{20}O_4N \cdot I$. F: 175—176° (E. SCHMIDT, *Ar.* **253**, 502). — Chloroaurat $C_{11}H_{20}O_4N \cdot Cl + AuCl_3$. Mattgelbe Krystalle. F: 124—125°.

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$.

Δ³(?)-Pyrrolin-dicarbonsäure-(2.5) $C_6H_7O_4N$ = $HO_2C \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H$ (verbunden durch $HC{=}CH$) (?)[1]. *B.* Bei der Reduktion von Pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) mit Natriumamalgam in neutraler Lösung (E. FISCHER, *B.* **46**, 2506). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Färbt sich gegen 235° gelb und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen der wäßr. Lösung mit gefälltem Kupferoxyd entsteht eine blaue Färbung.

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

1. Pyrrol-dicarbonsäure-(2.5), Pyrrol-α.α'-dicarbonsäure $C_6H_5O_4N$ = $HO_2C \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO_2H$ (verbunden durch $HC{-}CH$, Doppelbindungen zu C) *(S. 131)*. *B.* Bei der Oxydation von 2.5-Bis-oxymethyl-pyrrol (S. 238) mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung (TSCHELINZEW, MAXOROW, *Ж.* **48**, 768; *C.* **1923** I, 1507). — Zersetzt sich bei 250° (TSCH., M.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Δ³(?)-Pyrrolin-dicarbonsäure-(2.5) (s. o.) (E. FISCHER, *B.* **46**, 2506).

---

[1]) Vgl. a. *Hptw. Bd. XX, S. 133 Anm.*

N-Methyl-pyrrol-α.α'-dicarbonsäure $C_7H_7O_4N$ = $\frac{HC\text{———}CH}{HO_2C\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H}$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-2.5-bis-oxymethyl-pyrrol (S. 238) zunächst mit Natriumperoxyd bei 0° und dann mit 4%iger Permanganat-Lösung (TSCHELINZEW, MAXOROW, Ж. 48, 773; *C.* **1923** I, 1507). Aus 1-Methyl-2.5-diacetyl-pyrrol (S. 346) bei Einw. von alkal. Permanganat-Lösung und nachfolgendem Erwärmen mit verd. Wasserstoffperoxyd (E. FISCHER, *B.* **46**, 2507). — Krystalle (aus Wasser). Sintert und sublimiert unter teilweiser Zersetzung bei ca. 275° (F.). Nach TSCH., M. tritt schon bei 153—157° Zersetzung ein. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Chloroform (F.). — Silbersalz. Niederschlag. Verfärbt sich am Licht und explodiert beim Erhitzen (TSCH., M.).

Dimethylester $C_9H_{11}O_4N$ = $\frac{HC\text{———}CH}{CH_3\cdot O_2C\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem Silbersalz der vorangehenden Säure und Methyljodid (TSCHELINZEW, MAXOROW, Ж. 48, 774; *C.* **1923** I, 1507). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—81°. Riecht wie Anthranilsäuremethylester. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Äther und Aceton, löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt mit Bromwasser 1-Methyl-3.4-dibrompyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester (s. u.).

3.4-Dichlor-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) $C_6H_3O_4NCl_2$ = $\frac{ClC\text{———}CCl}{HO_2C\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H}$. *B.* Neben 3.4-Dichlor-pyrrol-dialdehyd-(2.5) bei Einw. von 2 Mol Sulfurylchlorid auf 2.5-Dimethylpyrrol in wasserfreiem Äther unter Kühlung und längerem Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **19** II, 646). — Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-3.4-dibrom-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester $C_9H_9O_4NBr_2$ = $\frac{Br\cdot C\text{———}C\cdot Br}{CH_3\cdot O_2C\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-pyrrol-α.α'-dicarbonsäuredimethylester mit Bromwasser (TSCHELINZEW, MAXOROW, Ж. 48, 775; *C.* **1923** I, 1507). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

2. 4-Methyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3) $C_7H_7O_4N$ = $\frac{CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO_2H}{H\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H}$.

4-Methyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) $C_9H_{11}O_4N$ = $\frac{CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{H\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H}$. *B.* Aus Oxalessigester und Aminoaceton in Kalilauge bei Zimmertemperatur (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 70). — Prismen (aus Alkohol). F: 196°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol. — Liefert bei längerem Kochen mit überschüssiger 20%iger Kalilauge 4-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (S. 494).

3. Dicarbonsäuren $C_8H_9O_4N$.

1. *4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)* $C_8H_9O_4N$ = $\frac{CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO_2H}{CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H}$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) (s. u.) mit Kalilauge (PILOTY, WILKE, *B.* **45**, 2587). — Krystalle (aus sehr verd. Essigsäure). F: 223,5° (Zers.) (P., W., BLÖMER, *A.* **407**, 31; P., W.). — Dikaliumsalz. Tafeln (P., W., B.)

4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) $C_{10}H_{13}O_4N$ = $\frac{CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H}$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Kondensation von 3-Amino-butanon-(2) mit Oxalessigsäurediäthylester (PILOTY, WILKE, *B.* **45**, 2587; P., HIRSCH, *A.* **395**, 72) oder Oxalessigsäuremonoäthylester (P., W., *B.* **46**, 1598) in alkal. Lösung. — Prismen (aus Alkohol). F: 201° (Zers.) (P., W.; P., H.). Sehr schwer löslich in Äther (P., W.; P., H.), schwer löslich in heißem Alkohol (P., W.), fast unlöslich in Wasser (P., W.). — Beim Erhitzen auf 225° in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht 2.3-Dimethyl-pyrrolcarbonsäure-(4)-äthylester (P., W., *B.* **45**, 2588). Liefert mit Kalilauge bei 1-stdg. Kochen 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3) (P., W.), bei 20-stdg. Kochen 2.3-Dimethyl-pyrrolcarbonsäure-(4) (P., W.; P., H.). Beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 105° entsteht ein metallglänzender grüner Farbstoff, der sich in Chloroform und Salzsäure mit violettroter Farbe

löst (P., W., BLÖMER, *A.* **407**, 32). Gibt bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid Tetramethyl-pyrokoll-dicarbonsäure-diäthylester
$CH_3\cdot C\begin{matrix} C(CO_2\cdot C_2H_5):C\cdot CO\cdot N \text{———} C(CH_3) \\ C(CH_3) \text{———} N\cdot CO\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3699) (P., W.). — Kaliumsalz. Nadeln (P., W.).

4.5 - Dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (2.3) - methylester - (2) - äthylester - (3) $C_{11}H_{15}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der vorhergehenden Verbindung und Dimethylsulfat (PILOTY, WILKE, *B.* **45**, 2587; **46**, 1602). — Prismen (aus Alkohol). F: 152° (P., W., *B.* **45**, 2587). — Gibt mit Pikrinsäure in Essigester + Petroläther das Pikrat der dimeren Verbindung (s. u.) (P., W., *B.* **46**, 1602).

Dimerer 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-methylester-(2)-äthylester-(3) $(C_{11}H_{15}O_4N)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Pikrat $C_{22}H_{30}O_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 140° (PILOTY, WILKE, *B.* **46**, 1602).

4.5 - Dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (2.3) - diäthylester $C_{12}H_{17}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylesters-(3) und Diäthylsulfat (PILOTY, WILKE, *B.* **46**, 1602). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 110°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_{12}H_{17}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Hellorangefarbene Stäbchen (aus Äther + Petroläther). F: 112—113°.

2. ***3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_8H_9O_4N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$.

3.5 - Dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (2.4) - äthylester - (4) $C_{10}H_{13}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 132).* Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 181, 184; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 390.

3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{12}H_{17}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ *(S. 133).* *B.* Bei der Reduktion einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Acetessigester und Isonitrosoacetessigester mit $2^1/_2{}^0/_0$igem Natriumamalgam bei 60° unter Einleiten von Kohlendioxyd (KNORR, HESS, *B.* **45**, 2629). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 179; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 386, 425. Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 215—225° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** I, 655).

3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-äthylester-(2)-anilid-(4) $C_{16}H_{18}O_3N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot OC\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ *(S. 133).* *B.* Bei der Reduktion einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Acetessigsäure-anilid und Isonitrosoacetessigester mit $2^1/_2{}^0/_0$igem Natriumamalgam bei 60° unter Einleiten von Kohlendioxyd (KNORR, HESS, *B.* **45**, 2630).

3. ***2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)*** $C_8H_9O_4N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C \text{———} C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

2.5 - Dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - monoäthylester $C_{10}H_{13}O_4N = HNC_4(CH_3)_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 133).* Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 180, 183.

2.5 - Dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{12}H_{17}O_4N = HNC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 133).* Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 178; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 367, 414. Gibt beim Erhitzen mit $10^0/_0$iger Natriumäthylat-Lösung auf 220—230° 2.5-Dimethyl-3.4-diäthyl-pyrrol (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5], **21** II, 521). — Verhalten im Organismus des Kaninchens: H. FISCHER, MEYER-BETZ, *H.* **75**, 235.

1.2.5 - Trimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4)-monoäthylester $C_{11}H_{15}O_4N = CH_3\cdot NC_4(CH_3)_2\cdot(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 180, 183.

1.2.5 - Trimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - diäthylester $C_{13}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 134).* Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 178; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 372, 418. Gibt beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1.2.5-Trimethyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 16).

1-Äthyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{14}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Gibt beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Kuppeln des Reaktionsprodukts mit diazotierer Sulfanilsäure [Benzolsulfosäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[1-äthyl-2.5-dimethyl-pyrrol] (Syst. No. 3448) (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 16).

1 - Isopropyl - 2.5 - dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) $C_{11}H_{15}O_4N = C_3H_7 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Man kondensiert Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung mit Isopropylamin und verseift den entstandenen Ester mit verd. Kalilauge (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] **23** II, 413). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 200°. — Liefert bei der Destillation 1-Isopropyl-2.5-dimethyl-pyrrol.

1 - Phenyl - 2.5 - dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - diäthylester $C_{18}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 134).* Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 179; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 382.

1 - Cyan - 2.5 - dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - diäthylester $C_{13}H_{16}O_4N_2 = NC \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester und Mononatriumcyanamid (SONN, *B.* **45**, 1958). — Krystalle. F: 166° (unkorr.).

1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot NC_4 \cdot (CH_3)_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 180, 183.

1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester $C_{11}H_{15}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 181, 184.

1 - Amino - 2.5 - dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - diäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2 = H_2N \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 140).* Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 179; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 377, 420.

1 - [2.4 - Dichlor - anilino] - 2.5 - dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - diäthylester $C_{18}H_{20}O_4N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäurediäthylester bei 180° (BÜLOW, *B.* **51**, 414). — Nadeln (aus Eisessig oder Ligroin). F: 102°. Sehr leicht löslich in Pyridin, Benzol und Chloroform, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in konz. Salzsäure. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines leicht flüchtigen Öls. Chlor färbt die alkoh. Lösung bräunlichrot.

1-[o-Toluidino-(2.4-dichlor-phenylhydrazono)-acetamino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{27}H_{29}O_5N_5Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N{:}C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäurehydrazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 112) mit Diacetbernsteinsäurediäthylester in Alkohol (BÜLOW, HUSS, *B.* **51**, 34). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Benzol, Chloroform, siedendem Eisessig und siedendem Essigester, schwer in kaltem Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Äther, kaum löslich in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe. — Wird beim Einleiten von Chlor in alkoh. Suspension unter Braunfärbung und Gasentwicklung zersetzt.

1-[Amino-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazono)-acetamino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{21}H_{26}O_5N_5Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N{:}C(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-hydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 161) mit Diacetbernsteinsäurediäthylester in Alkohol (BÜLOW, ENGLER, *B.* **52**, 650). — Fast farblose Rhomboeder (aus Alkohol). F: 228°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in siedendem Aceton und heißem Eisessig, schwerer in Alkohol Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. — Wird von rauchender Salpetersäure oder bei Einw. von Chlor in Eisessig unter Bildung von (nicht näher beschriebenen) Salzen des 3-Chlor-4-diazo-toluols zersetzt.

1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, [2.5 - Dimethyl-3.4 - dicarbäthoxy - pyrryl - (1)] - harnstoff $C_{13}H_{19}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 142).* Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 179, 183; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 379, 420.

4. Dicarbonsäuren $C_9H_{11}O_4N$.

1. ***2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure, N.γ-Dihydro-α.α'-lutidin-β.β'-dicarbonsäure*** $C_9H_{11}O_4N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Diäthylester $C_{13}H_{19}O_4N = HNC_5H_2(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 146)*. Liefert bei Einw. von Sonnenlicht in Benzol und wenig Eisessig (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **39**, 127) oder beim Erwärmen mit 20%iger Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (AMOS, Dissert. [Heidelberg 1902], S. 7; M., TROPSCH, *M.* **35**, 208) 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 536); derselbe Ester entsteht auch beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Methanol (SKRAUP, *A.* **419**, 57). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther eine (nicht näher beschriebene) N-Magnesiumjodidverbindung und Methan (SK., *A.* **419**, 64).

2. ***2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(5)*** $C_9H_{11}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

2.4-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(5) $C_{11}H_{15}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Isonitroso-lävulinsäure und Acetessigester beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1923). — Nadeln (aus verd. Alkohol, wäßr. Aceton oder Essigsäure), Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 152—153° (Zers.) (F., B.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und Chloroform (F., B.). — Geht beim Schmelzen in 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester über (F., B.). Liefert beim Erhitzen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad [3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-essigsäure (S. 497) (F., B.; F., RÖSE, *H.* **91**, 186). Gibt beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung (F., B.).

3. ***5-Methyl-4-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_9H_{11}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot C\text{———}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Verseifen des Monoäthylesters (s. u.) mit Alkali (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 35). — Prismen (aus Äther oder 50%iger Essigsäure). Schmeckt widerlich süß. F: 200°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Äther und Wasser.

5-Methyl-4-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) $C_{11}H_{15}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der Kondensation von 2-Amino-pentanon-(3) mit Oxalessigsäuremono- oder -diäthylester in alkal. Lösung unter Ausschluß von Luft (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 34; P., W., *B.* **45**, 2591). — Prismen (aus Alkohol). F: 175° (P., W., B.; P., W.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser; sehr leicht löslich in Natronlauge (P., W., B.). — Beim Erhitzen auf 210° in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester (S. 497) (P., W., B.). Liefert bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid Dimethyl-diäthyl-pyrokoll-dicarbonsäurediäthylester $C_2H_5\cdot C\begin{matrix} \diagup C(CO_2\cdot C_2H_5):C\cdot CO\cdot N\text{———}C(CH_3)\diagdown \\ \diagdown C(CH_3)\text{———}N\cdot CO\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\diagup \end{matrix}C\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3699) (P., W., B.).

5. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{13}O_4N$.

1. ***2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure, 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{10}H_{13}O_4N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{—}NH\text{—}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Diäthylester $C_{14}H_{21}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{—}NH\text{—}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 147)*. *B.* Bei 4-stündigem Erwärmen von β-Amino-crotonsäureäthylester mit Äthylenbromid bei Gegenwart von Pyridin in Alkohol auf dem Wasserbad (BENARY, *B.* **46**, 1376). — Photoelektrischer Effekt: PAULI, *Ann. phys.* [4] **40**, 687. Zeigt unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen intensive

Fluorescenz (STRAUS, *B.* **51**, 1467). Fluorescenz- und Absorptionsspektrum: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 59. — Liefert mit Sauerstoff in Wasser unter dem Einfluß von Licht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **45**, 1845; *R. A. L.* [5] **21** I, 621) oder bei der Einw. von Chromtrioxyd in Eisessig (SKRAUP, *A.* **419**, 62) oder mit Benzophenon in Benzol unter Einw. des Lichts (CIA., SI., *B.* **44**, 1561; *R. A. L.* [5] **20** I, 883) Kollidindicarbonsäurediäthylester (S. 536). Ist gegen Kaliumpermanganat in Aceton bei Zimmertemperatur beständig (SK., *A.* **419**, 63). Gibt mit Jod in salzsaurer Lösung anscheinend ein Perjodid (SK.). Bei Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem Alkohol entsteht neben Kollidindicarbonsäurediäthylester und anderen Produkten 4.4'-Äthyliden-bis-[3-methyl-isoxazolon-(5)] (Syst. No. 4641) (SK., *A.* **419**, 50). Gibt mit Methylmagnesiumjodid Methan und die nachstehende N-Magnesiumjodverbindung (SK., *A.* **419**, 64).

1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester-N-magnesiumjodid $IMg\cdot C_{14}H_{20}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}-N(MgI)-\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (SKRAUP, *A.* **419**, 64). Gibt mit Wasser oder verd. Säuren den Ester zurück.

2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dicyan-1.4-dihydro-kollidin $C_{10}H_{11}N_3 = \begin{matrix} NC\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CN \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}-NH-\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 148)*. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von Diacetonitril mit Wasserstoffperoxyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 40—60° (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 140). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 181°. Kaum löslich in kaltem Wasser.

2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 4¹-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{14}H_{20}O_4NCl = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_2Cl)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}-NH-\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäureäthylester und α.β-Dichlor-diäthyläther in Benzol oder besser in 10%igem wäßrigem Ammoniak (BENARY, *B.* **44**, 490; **51**, 569). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133—134°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure (B., *B.* **44**, 490). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (D: 1,17) 4¹-Chlor-kollidindicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, neben einer chlorfreien Verbindung [Nadeln; F: 72—73°] und 2.6-Dimethyl-4-(nitro-oximino-methyl)-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 543) (B., *B.* **44**, 490). Liefert in alkoh. Lösung beim Einleiten von nitrosen Gasen geringe Mengen 2.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5)-diäthylester-(3.5) (B., *B.* **44**, 492). Zersetzt sich beim Kochen mit Ätzalkalien unter Entwicklung von Ammoniak (B., *B.* **44**, 490.

Verbindung $C_{14}H_{18}O_4NClBr_4$. *B.* Aus 4¹-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Brom in Chloroform (BENARY, *B.* **51**, 574). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 109—110°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Natronlauge unter Entwicklung von Ammoniak. Liefert bei Einw. von rauchender Salpetersäure die Verbindung $C_{14}H_{16}O_4NClBr_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_{16}O_4NClBr_4$. *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_{18}O_4NClBr_4$ (s. o.) bei Einw. von rauchender Salpetersäure unter Kühlung (BENARY, *B.* **51**, 574). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge.

1.2.6-Trimethyl-4-chlormethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 1-Methyl-4¹-chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{15}H_{22}O_4NCl = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_2Cl)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}-N(CH_3)-\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Methylamino-crotonsäureäthylester und α.β-Dichlor-diäthyläther auf dem Wasserbad (BENARY, *B.* **44**, 493). — Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser.

2. ***2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-[β-propionsäure]-(5)*** $C_{10}H_{13}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot C-C\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

2.4-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[β-propionsäure]-(5) $C_{12}H_{17}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot C-C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion eines Gemisches

von γ-Oximino-γ-acetyl-buttersäure und Acetessigester mit Zinkstaub in Eisessig (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1925). — Nädelchen (aus verd. Methanol). F: 119—120° (Zers.) (F., B.). — Liefert beim Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad β-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-propionsäure (S. 500) (F., B.; F., RÖSE, *H.* **91**, 187). Gibt beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung (F., B.).

3. ***2.5-Diäthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)*** $C_{10}H_{13}O_4N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C & \text{——} & C\cdot CO_2H \\ C_2H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

2.5-Diäthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{14}H_{21}O_4N = HNC_4(C_2H_5)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α.α'-Dipropionyl-bernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 291) durch Behandeln mit Ammoniumacetat (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 299). — Öl. Im Hochvakuum destillierbar.

1-Oxy-2.5-diäthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{14}H_{21}O_5N = HO\cdot NC_4(C_2H_5)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α.α'-Dipropionyl-bernsteinsäurediäthylester und Hydroxylamin (WILLSTÄTTER, CLARKE, *B.* **47**, 299). — Öl. Im Hochvakuum destillierbar.

6. 2.6-Dimethyl-4-isopropyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-isopropyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure $C_{12}H_{17}O_4N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{——}NH\text{——}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Diäthylester $C_{16}H_{25}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{——}NH\text{——}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 149)*. Liefert bei tagelangem Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Methanol 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 536) (SKRAUP, *A.* **419**, 59).

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_4N$.

1. Dicarbonsäuren $C_7H_5O_4N$.

1. ***Pyridin-dicarbonsäure-(2.3), Pyridin-α.β-dicarbonsäure, Chinolinsäure*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 150)*. 1 l wasserfreier Äther löst 0,2 g (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1238). — {Gibt beim Erhitzen mit Resorcin .... (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 258; vgl. GHOSH, *Soc.* **115** [1919], 1103)}; reagiert analog mit Phloroglucin (GH., *Soc.* **115**, 1104). Das Natriumsalz liefert mit chloressigsaurem Natrium in siedender wäßriger Lösung Chinolinsäurebetain (S. 532) und Nicotinsäurebetain (S. 504) (KIRPAL, *M.* **31**, 974). Gibt beim Erhitzen mit Anilin Chinolinsäureanil (Syst. No. 3591) (GH., *Soc.* **115**, 1103). Liefert mit 3 Tln. m-Phenylendiamin bei 210—220° das Lacton der 3-[3.6-Diamino-9-oxy-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-pyridin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 4610); reagiert analog mit 2.4-Diamino-phenol (GH.). Gibt mit 3-Dimethylamino-phenol bei 120° bis 150° das Lacton der 3-[3.6-Bis-dimethylamino-9-oxy-xanthyl]-pyridin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 4461) (GH.). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin N-Anilino-chinolinsäureimid (Syst. No. 3591) (GH.).

(Formel: Pyridinring mit $\cdot CO_2H$, $\cdot CO_2H$, N)

Chinolinsäure-α-methylester $C_8H_7O_4N = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 150)*. 1 l absol. Äther löst 10 g (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1238). — Gibt mit 6 Mol Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther das Lacton der 2-[α-Oxy-isopropyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4278) und sehr geringe Mengen 2-Isopropenyl-pyridin-carbonsäure-(3); reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid, während man bei der Einw. von 6 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther + Anisol 2-[α-Oxy-benzhydryl]-3-benzoyl-pyridin (S. 468) erhält.

Chinolinsäuredimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 151)*. *B.* Aus Chinolinsäuredichlorid und Natriummethylat-Lösung (SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2256). Aus chinolinsaurem Silber und Methyljodid (SCH., K.). — F: 54—55°. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Äther: SCH., K.

Chinolinsäure-β-methylester-α-chlorid $C_8H_6O_3NCl = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot COCl$ *(S. 151)*. Gibt beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid 2-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3) (KIRPAL, *M.* **31**, 298).

Chinolinsäure-α-methylester-β-chlorid $C_8H_6O_3NCl = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot COCl$ *(S. 151)*. Gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid 3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(2) (KIRPAL, *M.* **31**, 298); reagiert analog mit Toluol und Aluminiumchlorid (HALLA, *M.* **32**, 749).

Chinolinsäuredichlorid $C_7H_3O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Chinolinsäure mit 2 Tln. Phosphorpentachlorid (SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2256). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{19}: 159°. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Äther: SCH., K. — Wird durch Wasser sehr rasch hydrolysiert. Gibt mit kaltem verdünntem Ammoniak Chinolinsäure-β-nitril. Liefert mit Natriummethylat-Lösung Chinolinsäuredimethylester.

Chinolinsäure-β-nitril, 3-Cyan-pyridin-carbonsäure-(2), 3-Cyan-picolinsäure $C_7H_4O_2N_2 = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CN$. *B.* Aus Chinolinsäuredichlorid durch Einw. von kaltem verdünntem Ammoniak (SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2257). — Nadeln (aus Wasser). F: 175—176° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Chloroform und Petroläther. — Gibt bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt und Verseifen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure Nicotinsäure. Geht bei längerem Kochen mit Wasser in das saure Ammoniumsalz der Chinolinsäure über.

Chinolinsäuredihydrazid $C_7H_9O_2N_5 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Chinolinsäuredimethylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (H. MEYER, MALLY, *M.* **33**, 408). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

Chinolinsäure-bis-benzalhydrazid $C_{21}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Chinolinsäuredihydrazid und Benzaldehyd in heißem verdünntem Alkohol (M., M., *M.* **33**, 409). — Nadeln. F: 160°.

Chinolinsäure-bis-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{21}H_{15}O_2N_5Cl_2 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4Cl)_2$. Nadeln. F: 210—211° (M., M., *M.* **33**, 409).

Chinolinsäure-bis-vanillalhydrazid $C_{23}H_{21}O_6N_5 = NC_5H_3[CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3]_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 252° (Zers.) (M., M., *M.* **33**, 409). Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol.

Anhydrid des 1-Carboxymethyl-2.3-dicarboxy-pyridiniumhydroxyds, Chinolinsäurebetain $C_9H_7O_6N = [\overset{-}{O}\cdot CO\cdot CH_2\cdot \overset{+}{N}C_5H_3(CO\cdot \overset{-}{O})_2]\overset{+}{H}_2$. *B.* Bei der Einw. von chloressigsaurem Natrium auf chinolinsaures Natrium in siedender wäßriger Lösung, neben Nicotinsäurebetain (KIRPAL, *M.* **31**, 974). — Prismen mit 1 H_2O (aus der wäßr. Lösung des Hydrochlorids). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 185°. Leicht löslich in Wasser. — Geht bei längerem Erhitzen auf 100° oder beim Kochen mit Wasser in Nicotinsäurebetain über. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 5-Brom-chinolinsäure $C_7H_4O_4NBr$, s. nebenstehende Formel (*S. 152*). *B.* Bei der Einw. von alkal. Permanganat-Lösung auf 3-Brom-6-dibrommethyl-chinolin (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 27) und auf 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) (H., PH., *A.* **396**, 35).

2. ***Pyridin-dicarbonsäure-(2.4), Pyridin-α.γ-dicarbonsäure, Lutidinsäure*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 153*). *B.* Zur Bildung bei der Oxydation von 2.4-Dimethyl-pyridin und von Roh-Lutidin mit Permanganat vgl. H. MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 190. Bei der Oxydation von 2-Methyl-4-äthyl-pyridin und von 4-Methyl-2-äthyl-pyridin mit Permanganat (ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 231, 235). — Bei 25° lösen 100 cm³ Wasser 0,45 g wasserfreie Lutidinsäure (M., T., *M.* **35**, 195). — Gibt mit Ferrosalzen in wäßr. Lösung nur schwache gelbrote, in alkoh. Lösung starke violettrote Färbungen (M., T.).

Dimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Lutidinsäure und siedender methylalkoholischer Schwefelsäure (H. MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 193, 785). — Nadeln (aus Petroläther). F: 56—57°. Geht bei längerem Aufbewahren in eine bei 60—61° schmelzende Modifikation über, die sich beim Schmelzen oder beim Umkrystallisieren aus Petroläther wieder in die bei 56—57° schmelzende Modifikation umwandelt. Sehr leicht löslich in Methanol, leicht in Aceton, Äther und Chloroform, löslich in warmem Wasser, Petroläther und Benzol. Schmeckt intensiv bitter. — Gibt mit Ferrosulfat in methylalkoholischer Lösung eine violettrote Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Dichlorid $C_7H_3O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$. *B.* Aus Lutidinsäure und siedendem Thionylchlorid (H. MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 197). — Nicht rein erhalten. Leicht löslich in kaltem Benzol, schwerer in Petroläther. — Wird durch Soda-Lösung erst beim Erwärmen verseift.

Diamid $C_7H_7O_2N_3 = NC_5H_3(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester und konz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (M., T., *M.* **35**, 197). — Nadeln (aus Wasser). F: 254—255°. Löslich in Wasser, Amylalkohol und Nitrobenzol in der Wärme.

Dihydrazid $C_7H_9O_2N_5 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester und Hydrazinhydrat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (M., T., *M.* **35**, 198). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 256° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser.

Bis-benzalhydrazid $C_{21}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung des Dihydrazids mit Benzaldehyd (M., T., *M.* **35**, 199). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 233°. Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Bis-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{21}H_{15}O_2N_5Cl_2 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., T., *M.* **35**, 199). — Nadeln (aus Eisessig). F: 274°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Bis-vanillalhydrazid $C_{23}H_{21}O_6N_5 = NC_5H_3[CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und Vanillin in siedendem Wasser (M., T., *M.* **35**, 199). — Gelb, amorph. Färbt sich bei 150° unter Sintern orange und schmilzt bei 260°. Löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Gibt mit Salzsäure eine rote Färbung, die bei Zusatz von Ammoniak zunächst verschwindet und bei weiterem Zusatz von Ammoniak wieder auftritt.

Diazid $C_7H_3O_2N_7 = NC_5H_3(CO\cdot N_3)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und Kaliumnitrit in kalter verdünnter Salzsäure (M., T., *M.* **35**, 200). — Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 98°. Färbt sich am Licht rot. — Reizt die Schleimhäute.

3. ***Pyridin-dicarbonsäure-(2.5), Pyridin-α.β'-dicarbonsäure, Isocinchomeronsäure*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 153*). *B.* Zur Bildung bei der Oxydation von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin mit Permanganat vgl. H. MEYER, STAFFEN, *M.* **34**, 519. Bildung bei der Oxydation von Roh-Lutidin: M., TROPSCH, *M.* **35**, 189.

[Formel: Pyridinring mit HO_2C in 5- und CO_2H in 2-Stellung, N]

Dimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$ (*S. 154*). *B.* Aus Isocinchomeronsäure und Diazomethan in Äther (ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 242). Aus Isocinchomeronsäure-dichlorid und kaltem Methanol (H. MEYER, STAFFEN, *M.* **34**, 521). — F: 162—163° (E., L.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (M., ST.), fast unlöslich in kaltem Methanol (M., TROPSCH, *M.* **35**, 192). — Wird durch siedendes Wasser rasch verseift (M., ST.).

Dichlorid $C_7H_3O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$ (*S. 154*). Sehr leicht löslich in Benzol (H. MEYER, STAFFEN, *M.* **34**, 520). — Gibt mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und etwas Thionylchlorid 2.5-Dibenzoyl-pyridin (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48**, 2049).

Diamid $C_7H_7O_2N_3 = NC_5H_3(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr bei 100° (H. MEYER, STAFFEN, *M.* **34**, 522). Aus dem Dichlorid und kaltem wäßrigem Ammoniak (M., ST.). — Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 310° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer siedendem Nitrobenzol.

Methylester-hydrazid $C_8H_9O_3N_3 = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Neben dem Dihydrazid (s. u.) bei 3/4-stdg. Kochen des Dimethylesters mit 1 Tl. Hydrazinhydrat in Alkohol (M., ST., *M.* **34**, 523, 524). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser, Aceton oder Benzol). F: 173° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

Dihydrazid $C_7H_9O_2N_5 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Vgl. den vorangehenden Artikel. Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei 3—4-stdg. Kochen des Dimethylesters mit 2 Tln. Hydrazinhydrat in Alkohol (M., ST., *M.* **34**, 525). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 268—269°, zersetzt sich bei langsamem Erhitzen oberhalb 370°. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Bis-benzalhydrazid $C_{21}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und Benzaldehyd beim Erhitzen ohne Lösungsmittel oder beim Schütteln mit Wasser (M., ST., *M.* **34**, 525). — Nadeln (aus Alkohol). F: 290°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol und Aceton. Löslich in Kalilauge mit blaßgelber Farbe.

Bis-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{21}H_{15}O_2N_5Cl_2 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., ST., *M.* **34**, 525). — Blättchen (aus Eisessig). F: 308° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther.

Bis-vanillalhydrazid $C_{23}H_{21}O_6N_5 = NC_5H_3[CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und Vanillin in heißer wäßriger Lösung (M., ST., *M.* **34**, 526). — Gelb, krystallinisch. Krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln, die das Lösungsmittel hartnäckig festhalten. F: 264—266°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol, Alkohol, Chloroform und Äther. — Wird durch Mineralsäuren rot gefärbt und löst sich dann in Alkohol langsam

mit gelber, auf Zusatz von Wasser in Orange übergehender Farbe. Löslich in Kalilauge mit gelber Farbe; die Lösung gibt bei vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure einen roten Niederschlag. Beim Auflösen in Ammoniak tritt erst eine rote, dann eine orangerote Färbung auf.

Diazid $C_7H_3O_2N_7 = NC_5H_3(CO \cdot N_3)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid durch Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (M., St., *M.* **34**, 527). — Prismen (aus Äther). F: 114° unter Zersetzung und nachfolgender Explosion. Löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Reizt die Schleimhäute.

4. ***Pyridin-dicarbonsäure-(2.6), Pyridin-α.α'-dicarbonsäure, „Dipicolinsäure"*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 154)*. *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 2.6-Dimethyl-pyridin mit Kaliumpermanganat vgl. Hess, Wissing, *B.* **48**, 1908. — Krystallwasserhaltige Pyridin-dicarbonsäure-(2.6) ist rhombisch bipyramidal (Thoma bei H. Meyer, Mally, *M.* **33**, 403; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 690). Schwer löslich in Eisessig; 0,1 g löst sich bei 40° in ca. 8 cm^3 60%iger Essigsäure (H., W.). Starke Säure; elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 25°: Tropsch, *M.* **35**, 778. — Liefert bei Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung eine der beiden stereoisomeren Piperidin-α.α'-dicarbonsäuren, bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol ein Gemisch der beiden Stereoisomeren (H., W.).

$HO_2C \cdot C_5H_3N \cdot CO_2H$

Dichlorid $C_7H_3O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$ *(S. 155)*. Gibt mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und etwas Thionylchlorid 2.6-Dibenzoyl-pyridin (Wolffenstein, Hartwich, *B.* **48**, 2049).

Dihydrazid $C_7H_9O_2N_5 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester *(Hptw., S. 154)* und Hydrazinhydrat bei 200° (H. Meyer, Mally, *M.* **33**, 404). — Nadeln (aus Wasser). F: 280°.

Bis-phenylhydrazid $C_{19}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester *(Hptw., S. 154)* und siedendem Phenylhydrazin (M., M., *M.* **33**, 413). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 244°.

Bis-benzalhydrazid $C_{21}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und siedendem Benzaldehyd (M., M., *M.* **33**, 404). — Nadeln (aus Alkohol). F: 297° bis 298°. Unlöslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

Bis-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{21}H_{15}O_2N_5Cl_2 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung des Dihydrazids mit 2-Chlor-benzaldehyd (M., M., *M.* **33**, 405). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus siedendem Eisessig). F: 356—357°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Bis-vanillalhydrazid $C_{23}H_{21}O_6N_5 = NC_5H_3[CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und Vanillin in siedendem Amylalkohol oder Eisessig (M., M., *M.* **33**, 405). — Nadeln. F: 269—270°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. Löslich in Alkalien und Säuren mit gelber Farbe.

Diazid $C_7H_3O_2N_7 = NC_5H_3(CO \cdot N_3)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid durch Einw. von Natriumnitrit und kalter verdünnter Salzsäure (M., M., *M.* **33**, 406). — Prismen (aus Äther). F: 110° bis 111° (unter Zersetzung und nachfolgender Explosion). — Reizt die Schleimhäute heftig.

5. ***Pyridin-dicarbonsäure-(3.4), Pyridin-β.γ-dicarbonsäure, Cinchomeronsäure*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 155)*. Das Natriumsalz gibt mit chloressigsaurem Natrium in siedender wäßriger Lösung Cinchomeronsäurebetain (s. u.) (Kirpal, *M.* **31**, 973).

$C_5H_3N(CO_2H)_2$

Cinchomeronsäure-monohydrazid $C_7H_7O_3N_3 = NC_5H_3(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Cinchomeronsäuredimethylester *(Hptw., S. 156)* ohne Lösungsmittel oder in heißem Alkohol (H. Meyer, Mally, *M.* **33**, 410). — Schmilzt bei 365—370° unter Umwandlung in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3888). Unlöslich in Wasser. — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_7H_7O_3N_3$. Gelbliche Nadeln (aus 70%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

$NC_5H_3 <^{CO \cdot NH}_{CO \cdot NH}$

Anhydrid des 1-Carboxymethyl-3.4-dicarboxy-pyridiniumhydroxyds, Cinchomeronsäurebetain $C_9H_7O_6N = [\overset{-}{O} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N}C_5H_3(CO \cdot \overset{-}{O})_2]\overset{+}{H_2}$. *B.* Aus cinchomeronsaurem Natrium und chloressigsaurem Natrium in siedender wäßriger Lösung (Kirpal, *M.* **31**, 973). — Tafeln (aus Wasser), Krystalle (aus Salzsäure). F: ca. 180° (Zers.).

6. ***Pyridin-dicarbonsäure-(3.5), Pyridin-β.β'-dicarbonsäure, Dinicotinsäure*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 160*). F: 323° (ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 239), 320° (unkorr.) (H. MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 209).

HO_2C · ⟨Pyridinring, N⟩ · CO_2H

Dimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) und methylalkoholischer Schwefelsäure (H. MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 210). Durch Einw. von Methanol auf das Dichlorid (M., T., *M.* **35**, 783, 784). — Nadeln (aus Wasser). F: 84—85°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in Wasser.

Dichlorid $C_7H_3O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit Thionylchlorid; man erhält das freie Dichlorid durch Kochen des Hydrochlorids mit Benzol (H. MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 782). — Eigentümlich riechende Nadeln (aus Benzol beim Verdunsten). F: 66°. Sehr leicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln. — Geht beim Aufbewahren in eine unlösliche, bei 280° noch nicht schmelzende Substanz über, die beim Kochen mit Thionylchlorid das Dichlorid regeneriert und mit Ammoniak das Diamid, mit Methanol den Dimethylester der Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) liefert. — $C_7H_3O_2NCl_2 + HCl$. Krystalle. Schmilzt bei 110—115° unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

Diamid $C_7H_7O_2N_3 = NC_5H_3(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf den Dimethylester oder auf das Dichlorid der Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (H. MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 785). — Nadeln (aus Wasser). F: 303—304° (unkorr.; Zers.). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Bis-isopropylidenhydrazid $C_{13}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3[CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Umsetzung des Dimethylesters mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Aceton (M., T., *M.* **35**, 210). — Nadeln (aus Aceton). F: 230—232°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton.

Diazid $C_7H_3O_2N_7 = NC_5H_3(CO\cdot N_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung des Dimethylesters mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumnitrit und kalter verdünnter Salzsäure (M., T., *M.* **35**, 211). — Blättchen (aus Äther). F: 83°; zersetzt sich bei langsamem Weitererhitzen allmählich; explodiert bei raschem Erhitzen.

2. **2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4), 2-Methyl-cinchomeronsäure, α-Picolin-β.γ-dicarbonsäure** $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 2-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.6) mit Eisessig (MUMM, HÜNEKE, *B.* **51**, 158). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen von etwa 230° an und schmilzt unscharf bei 250—255°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4). Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in [2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-anhydrid (Syst. No. 4298) über.

CO_2H; ⟨Pyridinring, N⟩ · CO_2H; · CH_3

3. Dicarbonsäuren $C_9H_9O_4N$.

1. ***2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4), 2.6-Dimethyl-cinchomeronsäure, α.α'-Lutidin-β.γ-dicarbonsäure*** $C_9H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (S. 536) mit wäßr. Natronlauge oder mit alkoh. Kalilauge (MUMM, HÜNEKE, *B.* **50**, 1575, 1577). — Prismen (aus Wasser). F: ca. 275° (Zers.) im geschlossenen Röhrchen. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in Salzsäure und Natronlauge. — Gibt bei der Sublimation unter vermindertem Druck oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-anhydrid (Syst. No. 4298) (M., H., *B.* **50**, 1577). Liefert bei der Oxydation mit 2 Mol Permanganat in verd. Kalilauge 2-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.6) und geringere Mengen 6-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4), mit 4 Mol Permanganat in verd. Kalilauge Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.6) (M., H., *B.* **51**, 155, 160). Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit gelöschtem Kalk entsteht 2.6-Dimethyl-pyridin (M., H., *B.* **50**, 1578). Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen auf 230° [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-imid (Syst. No. 3591) (M., H., *B.* **50**, 1581). — $K_2C_9H_7O_4N + 2H_2O$(?). Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (M., H., *B.* **50**, 1577).

CO_2H; ⟨Pyridinring, N⟩ · CO_2H; CH_3 · · CH_3

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-äthylester-(3) $C_{11}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit siedender konzentrierter Salzsäure oder besser mit 1 Mol alkoholischer Kalilauge in der Kälte (MUMM, HÜNEKE, *B.* **50**, 1579; vgl. dazu

CO_2H; ⟨Pyridinring, N⟩ · $CO_2\cdot C_2H_5$; CH_3 · · CH_3

WEGSCHEIDER, *B.* 51, 1478). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 161° (unter geringer Zersetzung); schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Aceton und Benzol, leicht in Alkohol und Wasser (M., H.).

2.6 - Dimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.4) - äthylester - (4) $C_{11}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Auflösen von [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-anhydrid in kaltem absolutem Alkohol (MUMM, HÜNEKE, *B.* 50, 1580; vgl. dazu WEGSCHEIDER, *B.* 51, 1478). — Prismen (aus Essigester). F: 151° (unter geringer Zersetzung); leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin (M., H.).

$CO_2 \cdot C_2H_5$; $\cdot CO_2H$; $CH_3 \cdot$ N $\cdot CH_3$

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = NC_5H(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus je 1 Mol β-Amino-crotonsäureäthylester und Acetonoxalester in der Kälte (MUMM, HÜNEKE, *B.* 50, 1573). — Krystalle. F: 16°. Kp_{13}: 163°; siedet unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung bei ca. 270°. — $C_{13}H_{17}O_4N + HCl$. Tafeln (aus Essigester). F: 121°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_{13}H_{17}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-amid-(3) $C_9H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-imid (Syst. No. 3591) durch Einw. von etwas mehr als 1 Mol 4n-Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (MUMM, HÜNEKE, *B.* 50, 1582). — Blätter mit 2 H_2O (aus Wasser). F: ca. 210° (Zers.) bei sehr raschem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Geht beim Erhitzen auf 200—210° in [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-imid über.

CO_2H; $\cdot CO \cdot NH_2$; $CH_3 \cdot$ N $\cdot CH_3$

2.6 - Dimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.4)-amid-(4) $C_9H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-anhydrid in Benzol (MUMM, HÜNEKE, *B.* 50, 1583). — Nadeln oder Tafeln mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 115°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-imid über.

$CO \cdot NH_2$; $\cdot CO_2H$; $CH_3 \cdot$ N $\cdot CH_3$

2.6 - Dimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.4) - diamid $C_9H_{11}O_2N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Diäthylesters mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120° (MUMM, HÜNEKE, *B.* 50, 1581). Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-imid (M., H., *B.* 50, 1582). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 220° (Zers.) bei sehr raschem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Geht beim Erhitzen in [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-imid über.

2. ***2.6 - Dimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5), α.α' - Lutidin - β.β' - dicarbonsäure*** $C_9H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$HO_2C \cdot$; $\cdot CO_2H$; $CH_3 \cdot$ N $\cdot CH_3$

Diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = NC_5H(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 163)*. *B.* Beim Kochen von β-Amino-crotonsäureäthylester mit 1 Tl. Methylenjodid und 1 Tl. Pyridin in Alkohol (BENARY, *B.* 46, 1376). Aus 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Belichten einer Lösung in Benzol und etwas Eisessig (H. MEYER, HOFMANN, *M.* 39, 127), beim Erhitzen mit einem Gemisch von 20%iger Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (AMOS, Dissert. [Heidelberg 1902], S. 7; M., TROPSCH, *M.* 35, 208) und bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Methanol (SKRAUP, *A.* 419, 57). Entsteht auch bei tagelangem Kochen von 2.6-Dimethyl-4-benzyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (SK., *A.* 419, 60). — F: 72° (SK., *A.* 419, 57), 73° (B.).

4. 2.4.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), Kollidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

CH_3; $HO_2C \cdot$; $\cdot CO_2H$; $CH_3 \cdot$ N $\cdot CH_3$

Diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = NC_5(CH_3)_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 165)*. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester bei der Einw. von Sauerstoff auf die wäßr. Suspension im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 21 I, 621; *B.* 45, 1845), von Chromtrioxyd in Eisessig (SKRAUP, *A.* 419, 62), von Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Methanol (SK., *A.* 419, 49) und von Benzophenon in Benzol im Sonnenlicht (C., SI., *R. A. L.* [5] 20 I, 883; *B.* 44, 1561). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 60. — $2C_{14}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 181° (C., SI., *B.* 44, 1562). — Pikrat $C_{14}H_{19}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 164° (C., SI., *B.* 44, 1562; 45, 1845; *R. A. L.* [5] 21 I, 621).

2.6 - Dimethyl - 4 - chlormethyl - pyridin - dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 4^1-Chlor-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{14}H_{18}O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4^1-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Salpetersäure (D: 1,17) (BENARY, *B.* **44**, 490). — Nicht völlig rein erhalten. Kp_{10}: 197—198° (*B.* **44**, 491). — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Ansäuern der Lösung das Lacton der 4^1-Oxy-kollidin-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 4330) (B., *B.* **51**, 570). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100—110° den Äthylester des Lactams der 4^1-Amino-kollidin-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3696) (B., *B.* **51**, 570).

2.6 - Dimethyl - 4 - jodmethyl - pyridin-dicarbonsäure - (3.5) - diäthylester, 4^1-Jod-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{14}H_{18}O_4NI$, Formel I. *B.* Aus 4^1-Chlor-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Natriumjodid in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur (BENARY, *B.* **44**, 492). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 77° bis 78° (B., *B.* **44**, 492). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — Gibt bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd 2.4.6-Trimethyl-pyridin (B., *B.* **44**, 492). Gibt mit Kaliumhydrosulfid in kalter wäßrig-alkoholischer Lösung den Äthylester des Lactons der 4^1-Mercapto-kollidin-dicarbonsäure-(3.5) (Formel II; Syst. No. 4330) (B., *B.* **51**, 572). Liefert mit Kaliumcyanid in siedendem Alkohol 4^1-Cyan-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 543) (B., *B.* **51**, 573).

5. 2.6-Dimethyl-4-vinyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)

$$C_{11}H_{13}O_4N = \begin{array}{c} HO_2C\cdot C\cdot CH(CH{:}CH_2)\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ CH_3\cdot C\text{———}NH\text{———}C\cdot CH_3 \end{array}.$$

Diäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = NC_5H_2(CH{:}CH_2)(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetessigester, Acrolein und Ammoniak (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, PAWLOWSKAJA, Ж. **45**, 945; *C.* **1913** II, 2107). — F: 86—87°.

6. 2.6-Dimethyl-4-propenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)

$$C_{12}H_{15}O_4N = \begin{array}{c} HO_2C\cdot C\cdot CH(CH{:}CH\cdot CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ CH_3\cdot C\text{————}NH\text{————}C\cdot CH_3 \end{array}.$$

Diäthylester $C_{16}H_{23}O_4N = NC_5H_2(CH{:}CH\cdot CH_3)(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2 Mol Acetessigester, 1 Mol Crotonaldehyd und 1 Mol Ammoniak in Alkohol in der Kälte (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **42**, 1378; *C.* **1911** I, 637; G.-T., PAWLOWSKAJA, Ж. **45**, 937; *C.* **1913** II, 2107). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145—145,5°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser (G.-T., P.). — Wird durch Stickoxyde in Alkohol zu 2.6-Dimethyl-4-propenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester oxydiert (G.-T., P.).

5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$.

1. Indolin-dicarbonsäure-(2.2) $C_{10}H_9O_4N = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}C(CO_2H)_2$.

Indolin - dicarbonsäure - (2.2) - mononitril, 2 - Cyan - indolin - carbonsäure - (2) $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure mit Zinkstaub und Essigsäure bei 80° (HELLER, WUNDERLICH, *B.* **47**, 1626). Durch Erwärmen von 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid mit verd. Natronlauge (H., W.). In mäßiger Ausbeute aus 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit verd. Chromschwefelsäure (H., W.). Bei der Reduktion von 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid mit Zinkstaub und verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (H., W.). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt nicht bis 290°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure.

Indolin-dicarbonsäure-(2.2)-amid-nitril, 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid $C_{10}H_9ON_3 = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid bei der Reduktion von 2-Nitro-α-cyan-zimtsäureamid mit Zinkstaub und konz. Essigsäure bei 60° (H., W., *B.* **47**, 1623). Aus 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid bei der

Reduktion mit Zinkstaub und verdünntem wäßrigem Ammoniak bei 80° und (neben anderen Produkten) bei der Behandlung mit verd. Chromschwefelsäure bei 40° (H., W., *B.* **47**, 1619, 1624). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 237—238°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Ligroin. Reagiert alkalisch. — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine auf 60° erwärmte wäßr. Lösung entsteht 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-amid. — $C_{10}H_9ON_3 + H_2CrO_4$. Hellgelbe hygroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 295°.

1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2) $C_{10}H_8O_3N_2 = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{N(OH)}{>}C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure mit Zinkstaub und Essigsäure bei 25° (H., W., *B.* **47**, 1626). Durch Verseifung von 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid mit heißer 50%iger Kalilauge oder mit 23%iger Salzsäure im Rohr bei 220° (H., W., *B.* **47**, 1625). — Gelbe Nadeln (aus Natriumacetat-Lösung). Verändert sich nicht bis 295°; sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren (H., W., *B.* **47**, 1625). — Gibt beim Behandeln mit verd. Chromschwefelsäure bei 40° 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2) (H., W., *B.* **47**, 1626). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine schwache blaugrüne Färbung, mit FEHLINGscher Lösung einen grünen Niederschlag (H., W., *B.* **47**, 1625). — $C_{10}H_8O_3N_2 + HCl$. Farblose Nadeln. Wird durch Wasser unter Gelbfärbung hydrolysiert (H., W., *B.* **47**, 2889 Anm. 2).

1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid $C_{10}H_9O_2N_3 = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{N(OH)}{>}C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid bei der Reduktion von 2-Nitro-α-cyan-zimtsäureamid mit Zinkstaub und konz. Essigsäure bei 60° (H., W., *B.* **47**, 1622). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 290°. Löslich in kaltem Eisessig und in heißem Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Benzol, Äther und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit verd. Chromschwefelsäure bei 40° 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak bei 80° 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid, bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Natronlauge 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2), bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure auf dem Wasserbad eine Verbindung $C_{10}H_{13}O_2N_3$ (s. u.). Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3696). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine blaue Färbung, mit FEHLINGscher Lösung eine grüne Färbung. — $C_{10}H_9O_2N_3 + HCl$. Farblose Krystalle (aus Salzsäure). Schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser hydrolysiert.

[Formel: C=C(CH₃) … NH, C(CN)·CO, N, OH]

Verbindung $C_{10}H_{13}O_2N_3$. *B.* Durch Reduktion von 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad (H., W., *B.* **47**, 1624). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 200—210°. Sehr schwer löslich. — $C_{10}H_{13}O_2N_3 + HCl$. Prismen.

1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-benzoylamid $C_{17}H_{13}O_3N_3 = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{N(OH)}{>}C(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid und Benzoylchlorid in Pyridin (H., W., *B.* **47**, 1627). — Farblose Blättchen (aus Eisessig + Benzol), gelbe Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 210° unter Braunfärbung, verändert sich nicht bei höherem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, löslich in Essigester und Xylol. — Geht beim Behandeln mit verd. Natronlauge oder Soda-Lösung in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3696) über. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelrote Färbung.

[Formel: C=C(C₆H₅) … NH, C(CN)—CO, N, OH]

2. **2.6-Dimethyl-4-propenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)** $C_{12}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit siedender alkoholischer Kalilauge (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, PAWLOWSKAJA, Ж. **45**, 941; *C.* **1913** II, 2107). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 205° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit gelöschtem Kalk entstehen 2.4.6-Trimethyl-pyridin und Acetylen. — $Ag_2C_{12}H_{11}O_4N$. Amorph. — $C_{12}H_{13}O_4N + HCl$. Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 220° (Zers.). — $2C_{12}H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 225° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther.

[Formel: CH:CH·CH₃; HO₂C·, ·CO₂H; CH₃·, N, ·CH₃]

Diäthylester $C_{16}H_{21}O_4N = NC_5(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung von 2.6-Dimethyl-4-propenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (G.-T., P., Ж. **45**, 939; *C.* **1913** II, 2107; vgl. G.-T., Ж. **42**,

1378; *C.* **1911** I, 637). — Kp_{21}: 208—209°. $D_4^{16,5}$: 1,0762. $n_D^{16,5}$: 1,5065. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{16}H_{21}O_4N + HI$. Prismen. F: 137—140° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{21}O_4N + HNO_3$. Prismen (aus Äther). F: 85,5°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Wasser, schwer löslich in Chloroform und Äther. — $2C_{16}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 177,5° bis 178°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

Indol-carbonsäure-(2)-essigsäure-(3) $C_{11}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4 \langle NH \rangle C(CH_2 \cdot CO_2H)=C \cdot CO_2H$

Diäthylester $C_{15}H_{17}O_4N = C_6H_4<\frac{C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)}{NH}>C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 1-Phenyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(3) (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **44**, 1572). — Blättchen. F: 83—84°.

7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$.

1. **2-Methyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4), Chinaldin-dicarbonsäure-(3.4)** $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Chinolinring mit CO_2H in 4, CO_2H in 3, CH_3 in 2)

Diäthylester $C_{16}H_{17}O_4N = NC_9H_4(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von in Natronlauge gelöster 2-Methyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4) (*Hptw., S. 171*) mit Äthylbromid auf 110—115° unter Druck (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 275963; *C.* **1914** II, 182; *Frdl.* **11**, 973). — F: 88—89°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol.

2. **2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)**

$$C_{15}H_{15}O_4N = \frac{HO_2C \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CO_2H}{CH_3 \cdot \overset{\|}{C} - NH - \overset{\|}{C} \cdot CH_3}.$$

Diäthylester $C_{19}H_{23}O_4N = \frac{C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}{CH_3 \cdot \overset{\|}{C} - NH - \overset{\|}{C} \cdot CH_3}$ (*S. 172*). Gibt bei 100-stündigem Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (SKRAUP, *A.* **419**, 58).

3. **2.6-Dimethyl-4-benzyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)**

$$C_{16}H_{17}O_4N = \frac{HO_2C \cdot C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot CO_2H}{CH_3 \cdot \overset{\|}{C} - NH - \overset{\|}{C} \cdot CH_3}.$$

Diäthylester $C_{20}H_{25}O_4N = \frac{C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}{CH_3 \cdot \overset{\|}{C} - NH - \overset{\|}{C} \cdot CH_3}$ (*S. 173*). Gibt bei 5-tägigem Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und harzige Produkte (SKRAUP, *A.* **419**, 60).

8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$.

1. **2-Phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(4.5), 6-Phenyl-cinchomeronsäure** $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Phenyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) mit Eisessig und Acetanhydrid (BOEHM, BOURNOT, *B.* **48**, 1573). — Gelbliche Nadeln und Prismen (aus Wasser). F: 248—250°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol. — $KC_{13}H_8O_4N + C_{13}H_9O_4N$. Nadeln. Zersetzt sich bei 279°. — $Ag_2C_{13}H_7O_4N$. Krystalle. Schwer löslich.

(Formel: Pyridinring mit CO_2H, HO_2C und C_6H_5)

Dimethylester $C_{15}H_{13}O_4N = NC_5H_2(C_6H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(4.5) beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff (BOEHM, BOURNOT, *B.* **48**, 1574). — Plättchen (aus Chloroform). F: 74°.

2. **2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)** $C_{15}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

Diäthylester $C_{19}H_{21}O_4N = NC_5(CH_3)_2(C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 176).* *B.* In mäßiger Ausbeute bei 100-stündigem Kochen von 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol (SKRAUP, *A.* **419**, 59). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 148—149°.

9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_4N$.

Carbazol-dicarbonsäure-(1.x) $C_{14}H_9O_4N = NC_{12}H_7(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Carbazol-kalium mit Kohlendioxyd unter Druck auf 240—250° oder besser auf 270° (Höchster Farbw., D. R. P. 263150; *C.* **1913** II, 730; *Frdl.* **11**, 169). — Pulver. Schmilzt oberhalb 340° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich oder unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln sowie in verd. Säuren; löslich in konz. Schwefelsäure, sehr leicht löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak.

Dichlorid $C_{14}H_7O_2NCl_2 = NC_{12}H_7(COCl)_2$. *B.* Aus Carbazol-dicarbonsäure-(1.x) und Phosphorpentachlorid (H. F., D. R. P. 263150; *C.* **1913** II, 730; *Frdl.* **11**, 169). — F: 242°.

10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$.

5.6-Benzo-chinolin-carbonsäure-(4)-[β-propionsäure]-(2) $C_{17}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Succinaldehydsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 234), Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (CARRIÈRE, *C. r.* **154**, 1175). — Gelbliche Krystalle. Schmilzt oberhalb 250°.

11. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_4N$.

1. **2-Phenyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)** $C_{17}H_{11}O_4N$, Formel I.

2-Phenyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)-nitril-(3), 2-Phenyl-3-cyan-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-3-cyan-cinchoninsäure $C_{17}H_{10}O_2N_2$, Formel II. *B.* In geringer Menge aus Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) und Isatinsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 23). — Nadeln (aus Benzol). F: 267—268°.

2. **Dicarbonsäuren** $C_{18}H_{13}O_4N$.

1. ***2.5-Diphenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)*** $C_{18}H_{13}O_4N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C & — & C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot & NH & \cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

Monoäthylester $C_{20}H_{17}O_4N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C & — & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot & NH & \cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 181.

Diäthylester $C_{22}H_{21}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C & — & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot & NH & \cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 179).* Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 179; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 384.

2. ***2-p-Tolyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)*** $C_{18}H_{13}O_4N$, Formel I.

I. (Chinolinring mit CO_2H, $\cdot CO_2H$, $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$) II. (Chinolinring mit CO_2H, $\cdot CN$, $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$)

2-p-Tolyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)-nitril-(3), 2-p-Tolyl-3-cyan-chinolin-carbonsäure-(4), 2-p-Tolyl-3-cyan-cinchoninsäure $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel II. *B.* In geringer Menge aus p-Toluacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 334) und Isatinsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 23, 24). — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 215°.

12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_4N$.

6-Phenyl-3-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) $C_{19}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin mit Permanganat in siedendem Aceton (CIUSA, BUOGO, *R. A. L.* [5] **23** II, 265; C., *G.* **46** I, 139). — Krystalle mit $1 C_6H_6$ (aus Benzol). Schmelzpunkt der benzolfreien Substanz: 198°. Löslich in Säuren und Alkalien.

(Formel: Pyridinring mit $\cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, $\cdot CO_2H$, $C_6H_5 \cdot$)

13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-31}O_4N$.

1. **3-Phenyl-2-[2-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-2-[2-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{23}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin und 3-Benzal-phthalid in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; *C.* **1912** II, 653; *Frdl.* **11**, 968). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 78°.

(Formel: Chinolinring mit CO_2H, $\cdot C_6H_5$, $\cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$)

2. **2.4.6-Triphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)**
$C_{25}H_{19}O_4N = \begin{matrix} HO_2C \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CO_2H \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C} — NH — \overset{\|}{C} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

4-Phenyl-2.6-bis-[2-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 4-Phenyl-2.6-bis-[2-chlor-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin
$C_{25}H_{15}N_3Cl_2 = \begin{matrix} NC \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CN \\ C_6H_4Cl \cdot \overset{\|}{C} — NH — \overset{\|}{C} \cdot C_6H_4Cl \end{matrix}$. *B.* Durch Behandlung von 2 Mol 2-Chlor-benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 323) mit 1 Mol Benzaldehyd und 1 Mol alkoh. Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 181). Krystalle (aus Alkohol). F: 260°.

4-Phenyl-2.6-bis-[3-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 4-Phenyl-2.6-bis-[3-chlor-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin
$C_{25}H_{15}N_3Cl_2 = \begin{matrix} NC \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CN \\ C_6H_4Cl \cdot \overset{\|}{C} — NH — \overset{\|}{C} \cdot C_6H_4Cl \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 183). — Nadeln. F: 248°.

4-Phenyl-2.6-bis-[4-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 4-Phenyl-2.6-bis-[4-chlor-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin
$C_{25}H_{15}N_3Cl_2 = \begin{matrix} NC \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CN \\ C_6H_4Cl \cdot \overset{\|}{C} — NH — \overset{\|}{C} \cdot C_6H_4Cl \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 182). — Nadeln. F: 233°.

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$.

1. **Tricarbonsäuren $C_8H_5O_6N$.**

1. ***Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4), Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure,*** α-Carbocinchomeronsäure $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel (*S. 182*). *B.* {Bei der Oxydation von 2.3.4-Trimethyl-pyridin . . . (GUARESCHI, *C.* **1900** I, 1161}; ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 244). Durch Oxydation von 2-Methyl-

(Formel: Pyridinring mit CO_2H, $\cdot CO_2H$, $\cdot CO_2H$)

pyridin-dicarbonsäure-(3.4) mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (MUMM, HÜNEKE, *B.* 51, 159). — Blättchen mit $1^1/_2 H_2O$ (aus verd. Schwefelsäure). F: 249° (Zers.) (M., H.).

Trimethylester $C_{11}H_{11}O_6N = NC_5H_2(CO_2\cdot CH_3)_3$ *(S: 183)*. *B.* Aus Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) und Diazomethan in Äther (ECKERT, LORIA, *M.* 38, 244). — Nadeln (aus Methanol). F: 101—102°. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in Petroläther.

2. ***Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.6), Pyridin-α.β.α'-tricarbonsäure*** $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel *(S. 185)*. *B.* Bei der Oxydation von 2.3.6-Trimethyl-pyridin mit Permanganat (ECKERT, LORIA, *M.* 38, 241).

3. ***Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5), Pyridin-α.γ.β'-tricarbonsäure, Berberonsäure*** $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel *(S. 185)*. *B.* Beim Kochen von Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.6) mit Eisessig (MUMM, HÜNEKE, *B.* 51, 162). — Krystallographische Beschreibung: JOHNSEN, *B.* 51, 164. Ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Äther und Benzol.

4. ***Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6), Pyridin-α.γ.α'-tricarbonsäure*** $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel *(S. 185)*. *B.* Bei der Oxydation von 2-Methyl-4.6-diäthyl-pyridin mit Permanganat-Lösung (ECKERT, LORIA, *M.* 38, 232).

Trimethylester $C_{11}H_{11}O_6N = NC_5H_2(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6) und methylalkoholischer Salzsäure (E., L., *M.* 38, 246). — Nadeln (aus Methanol). F: 154,5°. Schmeckt bitter.

2. Tricarbonsäuren $C_9H_7O_6N$.

1. ***6-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4), α-Picolin-γ.α'.β'-tricarbonsäure*** $C_9H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel *(S. 186)*. *B.* Neben überwiegenden Mengen 2-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.6) bei der Oxydation von 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4) mit 2 Mol Permanganat in verd. Kalilauge (MUMM, HÜNEKE, *B.* 51, 157). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Färbt sich von ca. 210° an gelb, bei weiterem Erhitzen bis auf 280° dunkelbraun bis schwarz, ohne zu schmelzen oder aufzuschäumen. — $Cu_3(C_9H_4O_6N)_2 + 5H_2O$. In kaltem Wasser schwerer löslich als in heißem.

2. ***2-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.6), 6-Methyl-berberonsäure, α-Picolin-β.γ.α'-tricarbonsäure*** $C_9H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringeren Mengen 6-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) bei der Oxydation von 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4) mit 2 Mol Permanganat in verd. Kalilauge (MUMM, HÜNEKE, *B.* 51, 155). — Prismen oder Tafeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Gibt $2^1/_2$ Mol Wasser im Vakuum über Schwefelsäure ab, den Rest erst beim Erhitzen. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 226° (Zers.) im geschlossenen Röhrchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt bei der Sublimation im Vakuum bei 230° [2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-anhydrid. Liefert bei mehrtägigem Kochen mit Eisessig 2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4). — Gibt in konzentrierter wäßriger Lösung mit Ferroammoniumsulfat erst eine dunkelrote Färbung, dann einen dunkelroten Niederschlag. Gibt mit Kupferacetat-Lösung in der Wärme einen blaugrünen Niederschlag, der beim Abkühlen in Lösung geht.

3. Tricarbonsäuren $C_{10}H_9O_6N$.

1. ***4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5), α.γ-Lutidin-β.α'.β'-tricarbonsäure*** $C_{10}H_9O_6N$, Formel I *(S. 187)*. Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: KIRPAL, REIMANN, *M.* 38, 262. — Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 160—170° entsteht das Imid (Formel II; Syst. No. 3697) (K., R., *M.* 38, 263). Liefert beim Verestern mit alkoh. Salzsäure 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(2); beim Erhitzen mit überschüssigem absolutem Alkohol auf 100° entstehen daneben geringe Mengen 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3) (K., R., *M.* 38, 249, 251). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das Anhydrid (Formel III; Syst. No. 4330) (K., R., *M.* 38, 255).

4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(2) $C_{12}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringeren Mengen 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3) beim Erhitzen von 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) mit überschüssigem absolutem Alkohol auf 100° (K., R., *M.* **38**, 251) und beim Behandeln von [4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)]-2.3-anhydrid (Syst. No. 4330) mit absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (K., R., *M.* **38**, 256). Entsteht als einziges Reaktionsprodukt beim Verestern von 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) mit alkoh. Salzsäure (K., R., *M.* **38**, 249). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 100°. Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: K., R., *M.* **38**, 259. — Wird durch siedendes Wasser ziemlich rasch verseift (K., R., *M.* **38**, 257).

CH_3; $HO_2C\cdot$ / $\cdot CO_2H$; $CH_3\cdot$ N $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$

4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3) $C_{12}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 80°, wasserfrei bei 170° (Zers.) (K., R., *M.* **38**, 257). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: K., R., *M.* **38**, 259. — Wird durch siedendes Wasser nur langsam verseift.

CH_3; $HO_2C\cdot$ / $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $CH_3\cdot$ N $\cdot CO_2H$

4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-diäthylester-(2.3) $C_{14}H_{17}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3) beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (K., R., *M.* **38**, 258). — Prismen oder Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 107°. Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: K., R., *M.* **38**, 262.

CH_3; $HO_2C\cdot$ / $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $CH_3\cdot$ N $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$

4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-amid-(2) $C_{10}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von kaltem konzentriertem Ammoniak auf 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(2) (K., R., *M.* **38**, 253). — Prismen. F: 240° (Zers.). — Wird beim Kochen mit Wasser leicht verseift. Gibt mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung 6-Amino-2.4-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5).

CH_3; $HO_2C\cdot$ / $\cdot CO_2H$; $CH_3\cdot$ N $\cdot CO\cdot NH_2$

2. ***2.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5)***, *α.α′-Lutidin-β.γ.β′-tricarbonsäure* $C_{10}H_9O_6N$, Formel I.

2.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5)-diäthylester-(3.5) $C_{14}H_{17}O_6N$, Formel II. *B.* Aus der nachfolgenden Verbindung beim Kochen mit sehr verd. Salpetersäure

I. CO_2H; $HO_2C\cdot$ / $\cdot CO_2H$; $CH_3\cdot$ N $\cdot CH_3$

II. CO_2H; $C_2H_5\cdot O_2C\cdot$ / $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $CH_3\cdot$ N $\cdot CH_3$

III. $O_2N\cdot C:N\cdot OH$; $C_2H_5\cdot O_2C\cdot$ / $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $CH_3\cdot$ N $\cdot CH_3$

säure (Benary, *B.* **44**, 491, 492). In geringer Menge beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung von 4¹-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (B., *B.* **44**, 492). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren.

2.6-Dimethyl-4-(nitro-oximino-methyl)-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester („α.α′-Lutidindicarbonsäureäthylester-γ-methylnitrolsäure") $C_{14}H_{17}O_7N_3$, Formel III. *B.* Neben 4¹-Chlor-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Behandeln von 4¹-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Salpetersäure (D: 1,17) (Benary, *B.* **44**, 491). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 110°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Gibt beim Kochen mit sehr verd. Salpetersäure 2.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5)-diäthylester-(3.5).

4. **2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-essigsäure-(4)** $C_{11}H_{11}O_6N$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CO_2H$; $HO_2C\cdot$ / $\cdot CO_2H$; $CH_3\cdot$ N $\cdot CH_3$

[2.6-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyridyl-(4)]-essigsäurenitril, 4¹-Cyan-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{15}H_{18}O_4N_2$ = $NC_5(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 4¹-Jod-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Kaliumcyanid in siedendem Alkohol (Benary, *B.* **51**, 573). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66° bis 67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Petroläther. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Verharzt beim Kochen mit konz. Salzsäure.

2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_6N$.

6-Phenyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4), α'-Phenyl-pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure $C_{14}H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Permanganat in siedender verdünnter Kalilauge (Boehm, Bournot, *B.* **48**, 1572). — Prismen oder Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 183—185° unter Bildung von 2-Phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(4.5). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Geht beim Kochen mit Eisessig und Acetanhydrid in 2-Phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(4.5) über. — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrosulfat eine rote Färbung. — $KC_{14}H_8O_6N + C_{14}H_9O_6N + 3^1/_2H_2O$. Tafeln und Prismen (aus Wasser). — $Ag_3C_{14}H_6O_6N + H_2O$. Amorph. Fast unlöslich in Wasser.

D. Tetracarbonsäuren.

Tetracarbonsäuren $C_9H_5O_8N$.

1. ***Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.6), Pyridin-α.β.γ.α'-tetracarbonsäure*** $C_9H_5O_8N$, s. nebenstehende Formel *(S. 189)*. *B.* Durch Oxydation von 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4) mit 4 Mol Permanganat in heißer verdünnter Kalilauge (Mumm, Hüneke, *B.* **51**, 160). — Tafeln, Nadeln oder Prismen mit 3 H_2O (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht größtenteils bei 100°, wird aber erst bei sehr langem Erhitzen auf 115° vollständig abgegeben. Die bei 115° getrocknete Verbindung schmilzt bei 235° (unkorr.); die bei 100° getrocknete schäumt im auf 180° vorgewärmten Bad bei 192° auf. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Methanol und Alkohol, schwerer in Essigester und Aceton, sehr schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. — Verliert Kohlensäure von ca. 120° an. Liefert beim Kochen mit Eisessig Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5). — Gibt in konzentrierter wäßriger Lösung mit Ferroammoniumsulfat eine tief violette Färbung, nach einiger Zeit einen violetten Niederschlag.

2. ***Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6), Pyridin-α.β.α'.β'-tetracarbonsäure*** $C_9H_5O_8N$, s. nebenstehende Formel *(S. 189)*. *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) vgl. H. Meyer, Tropsch, *M.* **35**, 209.

E. Oxy-carbonsäuren.

1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_3N$.

4-Oxy-pyrrolidin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-prolin $C_5H_9O_3N$ = HO·HC——CH_2 / H_2C·NH·CH·CO_2H.

a) ***a-[4-Oxy-prolin]*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$.

α) ***Inaktive Form, dl-a-[4-Oxy-prolin]*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 190)*. *B.* dl-a-[4-Oxy-prolin] entsteht neben dl-b-[4-Oxy-prolin] beim Behandeln der beiden Formen des α.δ-Dichlor-γ-valerolactons (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 131) mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (Leuchs, Giua, Brewster, *B.* **45**, 1968; L., Br., *B.* **46**, 988; L., Bormann, *B.* **52**, 2090). Entsteht beim Kochen von dl-a-[4-Benzoyloxy-prolin] mit Barytwasser (Hammarsten, *C.* **1916** II, 1144). — F: 261—262° (Maquenneseher Block) (H.). Spaltung in die opt.-akt. Komponenten s. bei 1-Anilinoformyl-d-a-[4-oxy-prolin]. — $Cu(C_5H_8O_3N)_2 + 4H_2O$. Löst sich in 20—30 Tln. siedendem Wasser (L., G., Br.). Geht beim Kochen mit Wasser in ein violettes, wasserfreies Kupfersalz über, das in Wasser sehr schwer löslich ist (ca. 1:600) (L., G., Br.); auf dieses wasserfreie Salz bezieht sich die Löslichkeitsangabe von L. (*B.* **38**, 1940).

O-Benzoyl-dl-a-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{13}O_4N = HNC_4H_6(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von inakt. $\gamma.\delta$-Dibrom-α-benzamino-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 113) mit überschüssigem Bariumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung (HAMMARSTEN, *C.* **1916** II, 1144). — Sehr bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol). F: 158—161° (MAQUENNEscher Block). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, löslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Beim Kochen mit Barytwasser entsteht dl-a-[4-Oxy-prolin].

1-Anilinothioformyl-dl-a-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von dl-a-[4-Oxy-prolin] in 1n-Alkalilauge mit Phenylsenföl (LEUCHS, BORMANN, *B.* **52**, 2096). —Krystalle. F: 147—149°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkali-

HO·HC<(CH₂·CH·CO)(CH₂·N—CS)>N·C₆H₅ I. HO·HC<(CH₂·CH——CO)(CH₂·N·C(:N·C₆H₅))>S II. HO·HC<(CH₂·CH·CO)(CH₂·N—CO)>N·C₆H₅ III.

dicarbonat-Lösung. — Geht beim Erwärmen auf 65°, beim Umlösen aus heißem Wasser oder besser beim Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad in das entsprechende Anhydrid $C_{12}H_{12}O_2N_2S$ (Formel I oder II) (Syst. No. 3636) über.

β) ***Rechtsdrehende Form, d-a-[4-Oxy-prolin]*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Anilinoformyl-d-a-[4-oxy-prolin] mit 25%igem Ammoniak auf 95—100° (LEUCHS, BORMANN, *B.* **52**, 2092). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: ca. 274°. $[\alpha]_D^{22}$: +75,2° (Wasser; p = 9). Schmeckt fade, kaum süß.

1-Anilinoformyl-d-a-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch fraktionierte Krystallisation des Chininsalzes des 1-Anilinoformyl-dl-a-[4-oxy-prolins] aus Alkohol, wobei das Chininsalz der l-Form zuerst auskrystallisiert (LEUCHS, BREWSTER, *B.* **46**, 994; L., BORMANN, *B.* **52**, 2091). —Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F: 175° (L., BR.; L., Bo.). — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure rechtsdrehendes 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-hydantoin (Formel III, s. o.) vom Schmelzpunkt 130—131° (Syst. No. 3636) (L., Bo.). Beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak auf 95—100° entsteht d-a-[4-Oxy-prolin] (L., Bo.). — Chininsalz. Der Schmelzpunkt optisch nicht ganz reiner Präparate lag zwischen 193° und 202° (L., BR.).

γ) ***Linksdrehende Form, l-a-[4-Oxy-prolin]*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 191)*. *B.* Beim Erhitzen von 1-Anilinoformyl-l-a-[4-oxy-prolin] mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 95—100° (LEUCHS, BREWSTER, *B.* **46**, 998; L., BORMANN, *B.* **52**, 2090). — Süß schmeckende Blättchen (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Wasser). F: 274° (L., BR.; L., Bo.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure Oxalsäure (MÖRNER, *H.* **95**, 273, 277). Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 200—210° entsteht eine Verbindung aus äquimolekularen Mengen l-a-[4-Oxy-prolin] und d-b-[4-Oxy-prolin] (S. 546) (L., BR., *B.* **46**, 987; L., Bo., *B.* **52**, 2088). Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge Betonicin (S. 547) und Turicin (S. 546) (KÜNG, TRIER, *H.* **85**, 211; K., *H.* **85**, 220). — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (Reagens von FOLIN und DENIS) eine blaue Färbung (ABDERHALDEN, *H.* **85**, 91).

1-Anilinoformyl-l-a-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei 1-Anilinoformyl-d-a-[4-oxy-prolin]. — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F: 175° (Zers.) (LEUCHS, BREWSTER, *B.* **46**, 993). $[\alpha]_D^{20}$: —57,5° (Wasser; p = 4); $[\alpha]_D^{19}$: —37,2° (in 1 Mol 0,5 n-Natronlauge; p = 11). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Eindampfen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad linksdrehendes 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-hydantoin (Formel III, s. o.) vom Schmelzpunkt 122—123° (Syst. No. 3636) (L., BR., *B.* **46**, 992). Beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 95° entsteht l-a-[4-Oxy-prolin] (L., BR., *B.* **46**, 998). — Chininsalz. Prismen (aus Alkohol). F: 206—209° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Methanol, heißem Alkohol und siedendem Wasser, schwerer in heißem Aceton.

b) ***b-[4-Oxy-prolin]*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$.

α) ***Inaktive Form, dl-b-[4-Oxy-prolin]*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 191)*. *B.* dl-b-[4-Oxy-prolin] entsteht neben dl-a-[4-Oxy-prolin] beim Behandeln der beiden Formen des $\alpha.\delta$-Dichlor-γ-valerolactons (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 131) mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (LEUCHS, GIUA, BREWSTER, *B.* **45**, 1968; L., BORMANN, *B.* **52**, 2090). — Spaltung in die opt.-akt. Komponenten s. S. 546 bei 1-Anilinoformyl-d-b-[4-oxy-prolin]. — $Cu(C_5H_8O_3N)_2$. Violette Tafeln und Pyramiden (aus verd. Alkohol) (L., G., BR.).

1-Anilinoformyl-dl-b-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 191)*. Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-

hydantoin (Formel III, S. 545) vom Schmelzpunkt 156—158° (Syst. No. 3636) (LEUCHS, BREWSTER, *B.* **46**, 998). Gibt beim Kochen mit Barytwasser oder besser beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 95° dl-b-[4-Oxy-prolin].

1-Anilinothioformyl-dl-b-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von dl-b-[4-Oxy-prolin] mit Phenylsenföl in 1n-Alkalilauge (LEUCHS, BORMANN, *B.* **52**, 2097). — Tafeln (aus Wasser). F: 155—156°. Löslich in 26 Tln. heißem Wasser, leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkalidicarbonat-Lösung. — Geht beim Erwärmen auf 65°, beim Umlösen aus heißem Wasser oder besser beim Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad in das entsprechende Anhydrid $C_{12}H_{12}O_2N_2S$ (Formel I oder II, S. 545) (Syst. No. 3636) über.

β) ***Rechtsdrehende Form, d-b-[4-Oxy-prolin]*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Anilinoformyl-d-b-[4-oxy-prolin] mit 50%igem Ammoniak auf 90—100° (LEUCHS, BORMANN, *B.* **52**, 2095). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 237—241°. $[\alpha]_D^{18}$: +58,6° (Wasser; p = 5). Schmeckt fade, nicht süß.

Verbindung aus d-b-[4-Oxy-prolin] und l-a-[4-Oxy-prolin] $C_5H_9O_3N$. *B.* Aus l-a-[4-Oxy-prolin] durch Erhitzen mit Barytwasser auf 200° oder durch Vermischen gleicher Mengen l-a-[4-Oxy-prolin] und d-b-[4-Oxy-prolin] (LEUCHS, BORMANN, *B.* **52**, 2088, 2095). — F: ca. 260° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —8,4° (Wasser; p = 6). — $Cu(C_5H_8O_3N)_2 + 4H_2O$. Blaue Prismen.

1-Anilinoformyl-d-b-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man unterwirft das Chininsalz des 1-Anilinoformyl-dl-b-[4-oxy-prolins] der fraktionierten Krystallisation aus 50%igem Alkohol, wobei das Chininsalz der l-Form zuerst auskrystallisiert (LEUCHS, BREWSTER, *B.* **46**, 995; L., BORMANN, *B.* **52**, 2093). — Sehr leicht löslich in Wasser (L., BR., *B.* **46**, 990). — Liefert beim Eindampfen mit Salzsäure rechtsdrehendes 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-hydantoin (Formel III, S. 545) vom Schmelzpunkt 156—158° (Syst. No. 3636) (L., BR.). — Chininsalz. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 165—168° (L., Bo.).

γ) ***Linksdrehende Form, l-b-[4-Oxy-prolin]*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Anilinoformyl-l-b-[4-oxy-prolin] mit 50%igem Ammoniak im Rohr auf 90—100° (LEUCHS, BORMANN, *B.* **52**, 2094). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser), die an der Luft vollständig wasserfrei werden; wird aus wäßr. Lösung durch Alkohol wasserfrei gefällt. F: 238—241° (Zers.). Löslich in ca. 4 Tln. Wasser von 0°; sehr leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Methanol, sonst kaum löslich. $[\alpha]_D^{18}$: —58,1° (Wasser; p = 5,2). Schmeckt süß-sauer. Reagiert gegen Lackmus sehr schwach sauer.

1-Anilinoformyl-l-b-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei 1-Anilinoformyl-d-b-[4-oxy-prolin]. — Sehr leicht löslich in Wasser (LEUCHS, BREWSTER, *B.* **46**, 990). — Liefert beim Eindampfen mit Salzsäure linksdrehendes 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-hydantoin (Formel III, S. 545) vom Schmelzpunkt 156° bis 158° (Syst. No. 3636) (L., BR., *B.* **46**, 996). — Chininsalz. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186—188° (Zers.) (L., BR.; L., BORMANN, *B.* **52**, 2093).

c) ***Derivate von opt.-akt. 4-Oxy-prolin*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$, ***deren sterische Zugehörigkeit unbekannt ist.***

1-Methyl-4-oxy-prolin, 4-Oxy-hygrinsäure $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. Linksdrehende Form. *V.* In der Rinde von Croton gubouga (GOODSON, CLEWER, *Soc.* **115**, 925). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 242°. $[\alpha]_D$: — 85,4° (Wasser; c = 5, bezogen auf wasserfreie Substanz). Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert sauer gegen Lackmus. — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge Turicin (s. u.) und Betonicin (S. 547). — $Cu(C_6H_{10}O_3N)_2$. Enthält fast 5 Mol H_2O. Blaue Prismen.

Betain des 1-Methyl-4-oxy-prolin-hydroxymethylats $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_2\overset{+}{N}C_4H_6(OH)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$.

a) Rechtsdrehende Form, Turicin. Diastereoisomer mit Betonicin (S. 547). — *V.* In den Blättern und Stengeln von Stachys silvatica L. und Betonica officinalis L. (SCHULZE, TRIER, *H.* **76**, 271; KÜNG, TR., *H.* **85**, 211). — *B.* Entsteht neben Betonicin durch Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf l-a-[4-Oxy-prolin] (K., TR.; K., *H.* **85**, 220) oder auf linksdrehendes 1-Methyl-4-oxy-prolin (aus Croton gubouga) (GOODSON, CLEWER, *Soc.* **115**, 930). — Süß schmeckende Prismen und Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol) (K., TR.; G., CL.). Verwittert rasch im Exsiccator (K., TR.; G., CL.). Schmilzt wasserhaltig bei 249° (Zers.) (K., TR.), wasserfrei bei 260° (Zers.) (G., CL.). $[\alpha]_D^{15}$: +36,3° (Wasser; p = 12, bezogen auf wasserhaltige Substanz) (K., TR.); $[\alpha]_D$: +41,5° (Wasser; c = 2, bezogen auf wasserfreie Substanz) (G., CL.). Schwerer löslich in Alkohol als Betonicin, sehr leicht in

Wasser (K., TR.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral (K., TR.; G., CL.). — Gibt in wäßr. Lösung mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag (K., TR.). — Hydrochlorid. Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 223° (K., TR.), 224° (G., CL.). $[\alpha]_D$: +24,6° (Wasser; p = 7) (K., TR.), +25,7° (Wasser; c = 3) (G., CL.). Leichter löslich in Alkohol als salzsaures Betonicin (K., TR.); löslich in Wasser mit saurer Reaktion (K., TR.; G., CL.). Ist schwach hygroskopisch (G., CL.). — $C_7H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen aus Wasser). Zersetzt sich bei 230—232° (G., CL.), 232° (K., TR.). — $2C_7H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei 223° (K., TR.).

b) Linksdrehende Form, Betonicin. Diastereoisomer mit Turicin (s. o.). — *V.* In den Blättern und Stengeln von Betonica officinalis L. und Stachys silvatica L. (SCHULZE, TRIER, *H.* **76**, 267, 271; KÜNG, TR., *H.* **85**, 211). — *B.* Entsteht neben Turicin durch Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf l-a-[4-Oxy-prolin] (K., TR.; K., *H.* **85**, 220) oder auf linksdrehendes 1-Methyl-4-oxy-prolin (aus Croton gubouga) (GOODSON, CLEWER, *Soc.* **115**, 930). — Pyramiden (aus Alkohol). Schmeckt süß (K., TR.; G., CL.). Zersetzt sich bei 243—244° (K., TR.), 252° (G., CL.). $[\alpha]_D^{15}$: —36,6° (Wasser; p = 5); $[\alpha]_D$: —35,1° (Wasser; c = 3) (G., CL.). Leichter löslich in Alkohol als Turicin (K., TR.; G., CL.); die wäßr. Lösung reagiert neutral gegen Lackmus (K., TR.; G., CL.). Ist schwach hygroskopisch (G., CL.). — Hydrochlorid. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 222—223° (K., TR.), 227° (G., CL.). $[\alpha]_D^{15}$: —24,8° (Wasser; p = 9) (K., TR.); $[\alpha]_D$: —24,8° (Wasser; c = 4) (G., CL.). Ist schwerer löslich in Alkohol als salzsaures Turicin; sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (K., TR.). — $C_7H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 230—232° (G., CL.), 242° (K., TR.). — $2C_7H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 226° (K., TR.).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N$.

3-Oxy-nortropan-carbonsäure-(2), Nortropanol-(3)-carbonsäure-(2) $C_8H_{13}O_3N$, Formel I.

I. $H_2C—CH—CH\cdot CO_2H$ / NH $CH\cdot OH$ / $H_2C—CH—CH_2$

II. $H_2C—CH——CH\cdot CO_2H$ / $N\cdot CH_3$ $CH\cdot OH$ / $H_2C—CH——CH_2$

a) *Nor-l-ekgonin* $C_8H_{13}O_3N$, Formel I.

l-Ekgonin $C_9H_{15}O_3N$, Formel II *(S. 196)*. Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser: ÖHOLM, *C.* **1913** I, 1649. — Einw. auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 309. — Nachweis im Harn und in den Geweben: RIFÁTWACHDANI, *Bio. Z.* **54**, 88.

O-Benzoyl-l-ekgonin $C_{16}H_{19}O_4N = CH_3\cdot NC_7H_{10}(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 197)*. Einw. auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 308.

$H_2C—CH——CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $N\cdot CH_3$ $CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $H_2C—CH——CH_2$

O-Benzoyl-l-ekgonin-methylester, l-Cocain, gewöhnlich schlechthin **Cocain** genannt $C_{17}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 198)*. Ist unter gewöhnlichem Druck oberhalb 90° merklich flüchtig (FULLER, *C.* **1911** I, 25). Sublimiert im Vakuum bei 75° bis 90° (EDER, *C.* **1913** II, 91). Optisches Verhalten der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc.* **38**, 1655. $[\alpha]_D$: —35,4° (50%iger Alkohol; c = 1), —15,7° (Chloroform; c = 4) (CARR, REYNOLDS, *Soc.* **97**, 1335). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: DOBBIE, FOX, *Soc.* **103**, 1194. Quantitative Bestimmung der Absorption ultravioletter Strahlen durch Cocain in alkoh. Lösung: GOMPEL, HENRI, *C. r.* **156**, 1543. Bei 20° lösen 100 g Tetrachlorkohlenstoff 31,9 g Cocain (GORI, *C.* **1914** I, 1378), je 100 g Diäthylamin 36 g, Anilin 76 g, Piperidin 56 g und Pyridin 80 g Cocain (SCHOLTZ, *Ar.* **250**, 423). Löslichkeit in wäßr. Glycerin-Borsäure-Lösung: BARONI, BORLINETTO, *C.* **1911** II, 93.

Über die Zersetzung wäßr. Lösungen von Cocain und salzsaurem Cocain bei erhöhten Temperaturen vgl. ROSSI, *C.* **1910** II, 334; SCHRÖDER, *C.* **1910** II, 334; GROS, *Ar. Pth.* **67**, 128; ZOCCOLA, *C.* **1919** II, 532. Cocain liefert beim Erhitzen mit Bromcyan oder Chlorcyan in Chloroform auf dem Wasserbad Cyannorcocain (S. 548) (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 301870; *C.* **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 854; v. BRAUN, E. MÜLLER, *B.* **51**, 245). — Einfluß von l-Cocain auf das Wachstum von Schimmelpilzen und Hefen: EHRLICH, *Bio. Z.* **79**, 158. Einw. von salzsaurem l-Cocain auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 308.

Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Platinchlorwasserstoffsäure: PUTT, *C.* **1912** II, 1948; mit Hilfe von β-Naphthalinsulfonsäure: GRUTTERINK, *Fr.* **51**, 208. Zum Nachweis als Cocain-permanganat vgl. a. HANKIN, *C.* **1911** I, 1161; SEITER, *C.* **1911** II, 644. Quantitative Bestimmung von Cocain durch Titration des salzsauren Salzes nach VOLHARD: ELVOVE, *Am. Soc.* **32**, 136; durch Leitfähigkeitstitration: GOUBAU, *C.* **1914** II, 172; DUTOIT, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* **14**, 355. Gravimetrische Bestimmung als Chloroplatinat: NYMAN, BJÖRKSTEN, *P. C. H.* **52**, 71. Bestimmung mit Kieselwolframsäure: TAIGNER, *Fr.* **58**, 350. Bestimmung

von Cocain neben Strychnin und Brucin: FULLER, C. 1910 II, 1955. Bestimmung im Harn und in den Geweben: RIFÂTWACHDANI, Bio. Z. 54, 84.

$C_{17}H_{21}O_4N + HCl$. $[\alpha]_D$: —78,5° (50%iger Alkohol; c = 0,4) (CARR, REYNOLDS, Soc. 97, 1335). Adsorption an verschiedene Adsorbentien: BERCZELLER, CSÁKI, Bio. Z. 53, 248. Oberflächenspannung der Lösungen in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalilaugen und wäßr. Salz-Lösungen: B., Cs., Bio. Z. 53, 239; B., Bio. Z. 66, 182; 82, 4; B., SEINER, Bio. Z. 84, 95. Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers: WALTON, BRANN, Am. Soc. 38, 321. — $C_{17}H_{21}O_4N + HClO_4$. Nadeln. 100 cm³ 8%ige Überchlorsäure lösen bei 6° ca. 0,3 g (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, B. 43, 2629). — Sulfat. $[\alpha]_D$: —81,8° (Wasser; c = 1), —77,7° (50%iger Alkohol; c = 1) (CARR, REYNOLDS, Soc. 97, 1334). — $C_{17}H_{21}O_4N + Hg(NO_3)_2$. Nadeln. Wurde nicht rein erhalten (RÂY, Soc. 111, 509). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + SbCl_3$. Schuppen (THOMSEN, J. pr. [2] 84, 420; C. 1911 I, 1515). — $2C_{17}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Löslich bei 18° in absol. Alkohol zu ca. 0,01%, in Wasser zu ca. 0,04%, in 50%igem Alkohol zu ca. 0,03% (NYMAN, BJÖRKSTEN, P. C. H. 52, 73). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-resorcin. Gelbe Krystalle (ROSENTHALER, GÖRNER, Fr. 49, 340; R., Priv.-Mitt.). — Verbindung mit schwefliger Säure und Benzaldehyd $C_{17}H_{21}O_4N + H_2SO_3 + C_7H_6O$. Sehr zerfließliche Masse. Wurde nicht rein erhalten (MARIO, MAYER, G. 40 II, 410). — Tartrat. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, M. 31, 414. — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure. $[M]_D$: —99,1° (in Chloroform) (CARR, REYNOLDS, Soc. 97, 1336). — Salz der dl-Campher-π-sulfonsäure. $[M]_D$: — 228,0° (in Chloroform) (C., R.).

O-Hydrocinnamoyl-l-ekgonin-methylester, „Hydrocinnamylcocain" $C_{19}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Reduktion von salzsaurem „Cinnamylcocain" *(Hptw. Bd. XXII, S. 201)* in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Wasserstoff unter 2,5 Atm. Druck bei 30° in Gegenwart von Nickeloxydul (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 306939, 307894; C. 1918 II, 421, 693; Frdl. 13, 839, 840). — Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

O-Anilinoformyl-l-ekgonin-methylester $C_{17}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Physiologische Wirkung: FROMHERZ, Ar. Pth. 76, 274.

O-Benzoyl-N-cyan-nor-l-ekgonin-methylester, „Cyannorcocain" $C_{17}H_{18}O_4N_2 = NC \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von l-Cocain mit Chlorcyan (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 301870; C. 1918 I, 250; Frdl. 13, 854) oder Bromcyan (v. BRAUN, E. MÜLLER, B. 51, 245; Ch. W. Gr.) in Chloroform auf dem Wasserbad. — Prismen (aus Alkohol). F: 123—124° (v. BR., M.), 125° (Ch. W. Gr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Äther (v. BR., M.; Ch. W. Gr.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Druck auf 120° Norekgonidin (S. 498) (v. BR., M.; Ch. W. Gr.).

b) ***Nor-d-pseudoekgonin***, früher ***Nor-d-ekgonin*** genannt, $C_8H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—CH—CH·CO2H
 |   NH  CH·OH
H2C—CH—CH2
```

O-Benzoyl-d-pseudoekgonin-methylester, d-Pseudococain, früher **d-Cocain**, auch **Isococain** genannt $C_{17}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 206)*. — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl$. Einfluß auf die Oberflächenspannung des Wassers bei Zusatz steigender Mengen Kalilauge: BERCZELLER, Bio. Z. 82, 4.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3N$.

4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_6H_7O_3N$ =

```
HO·C———C·CO2H
  HC·NH·C·CH3
```

Äthylester $C_8H_{11}O_3N = HNC_4H(OH)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf β-Amino-α-chloracetyl-crotonsäureäthylester (BENARY, SILBERMANN, B. 46, 1366). — Gelbliche Blätter (aus Alkohol)[1]. Zersetzt sich bei 215°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther. — Reduziert leicht ammoniakalische Silber-Lösung. Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid-Lösung Bis-[5-methyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-indigo (Syst. No. 3699). Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure 3-Oxy-5.5'-dimethyl-4.4'-dicarbäthoxy-dipyrryl-(2.3') (Syst. No. 3692) und eine Verbindung $C_{16}H_{22}O_6N_2$ (s. ebenda). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wird Ammoniak entwickelt. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure 4-Oxo-5-oximino-2-methyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthyl-

[1]) Die schwache Färbung der Krystalle rührt vielleicht von einer Verunreinigung her (BENARY, KONRAD, B. 56 [1923], 46).

ester (S. 588), mit Natriumnitrit in Eisessig 4-Oxo-5-nitrimino-2-methyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 588). Beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht 5-Benzolazo-4-oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3448). Bei der Einw. von Isatin und konz. Schwefelsäure erhält man [5-Methyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-[indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3697).

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_5O_3N$.

1. ***4-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-picolinsäure*** bezw. ***4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), Pyridon-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_6H_5O_3N$, Formel I bezw. II.

I. [Pyridinring: OH; N; $\cdot CO_2H$] II. [Pyridinring: O; N H; $\cdot CO_2H$]

3.5-Dichlor-4-oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 3.5-Dichlor-4-oxy-picolinsäure (3.5-Dichlor-pyridon-(4)-carbonsäure-(2)) $C_6H_3O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von siedender alkoholischer Natronlauge auf 3.4.5-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin sowie auf 3.4.5-Trichlor-picolinsäure (SELL, *Soc.* **99**, 1682). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Mäßig löslich in heißem Alkohol, Aceton und Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf ca. 300° 3.5-Dichlor-4-oxy-pyridin. Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: S. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

[Formel: OH; Cl· ·Cl; N; $\cdot CO_2H$]

2. ***3 (oder 5)-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 3 (oder 5)-Oxy-picolinsäure*** $C_6H_5O_3N$, Formel III oder IV.

4.5 (oder 3.4)-Dichlor-3 (oder 5)-oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4.5 (oder 3.4)-Dichlor-3 (oder 5)-oxy-picolinsäure $C_6H_3O_3NCl_2$, Formel V oder VI. *B.* In geringer

III. [N; $\cdot OH$; $\cdot CO_2H$] IV. [HO·; N; $\cdot CO_2H$] V. [Cl; Cl·; $\cdot OH$; N; $\cdot CO_2H$] VI. [Cl; HO·; $\cdot Cl$; N; $\cdot CO_2H$]

Menge neben 3.4.5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(2) aus 3.4.5-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 125—130° (SELL, *Soc.* **99**, 1681). —Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen 4.5-Dichlor-3-oxy-pyridin. Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: S. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung.

3. ***6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Oxy-picolinsäure*** bezw. ***6-Oxo-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), Pyridon-(6)-carbonsäure-(2)*** $C_6H_5O_3N$, Formel VII bezw. VIII *(S. 213)*. *B.* Aus 2.3-Dihydro-furan-dicarbonsäure-(2.5) sowie aus 2.5-Dihydro-furan-dicarbonsäure-(2.5) beim Erhitzen mit 25%igem wäßrigem Ammoniak und Ammoniumbromid im Rohr auf 160° (E. FISCHER, HESS, STAHLSCHMIDT, *B.* **45**, 2459). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 282° (korr.). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 285° 2-Oxy-pyridin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 100° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man 6-Chlor-pyridin-carbonsäure-(2). — Die wäßr. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid gelbrot. — $Ca(C_6H_4O_3N)_2 + 4—4^1/_2H_2O$. Das Krystallwasser entweicht im Exsiccator über Phosphorpentoxyd. — $Cu(C_6H_4O_3N)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Löslich in wäßr. Ammoniak mit grünblauer Farbe.

VII. [HO·; N; $\cdot CO_2H$] VIII. [O:; N H; $\cdot CO_2H$]

2. 6-Oxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Oxy-4-methyl-picolinsäure $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

Die von PAULY, GILMOUR, WILL (*A.* **403**, 166) als 6-Oxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(2) aufgefaßte Verbindung ist von RINKES (*R.* **49** [1930], 1002) als [5-Oxo-3-methyl-Δ^3-pyrrolinyliden-(2)]-essigsäure (S. 572) erkannt worden.

[Formel: CH_3; HO·; N; $\cdot CO_2H$]

3. Oxy-carbonsäuren $C_8H_9O_3N$.

1. ***6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2.4-dimethyl-nicotinsäure, α'-Oxy-α.γ-lutidin-β-carbonsäure*** $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

[Formel: CH_3; $\cdot CO_2H$; HO·; N; $\cdot CH_3$]

6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α'-Oxy-β-cyan-α.γ-lutidin $C_8H_8ON_2 = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CN$ *(S. 219)*. *B.* Aus Diacetonitril (Ergw. Bd. III/IV, S. 231) beim Erhitzen mit Bernsteinsäure in Alkohol im Rohr auf 150° oder mit wasserhaltiger Cyanessigsäure auf 140° sowie beim Behandeln mit α-Oxy-carbonsäuren (v. Meyer, *J. pr.* [2] **90**, 42).

2. ***6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-4.6-dimethyl-nicotinsäure, α'-Oxy-α.γ-lutidin-β'-carbonsäure*** $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form *(S. 221)*. Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 247° (Simonsen, Nayak, *Soc.* **107**, 795). — Liefert bei Einw. von Brom in Eisessig 3-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5).

[Formel: CH_3; $HO_2C\cdot$; $HO\cdot$; N; $\cdot CH_3$]

Äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 222)*. *B.* Aus Cyanessigester und Acetylaceton beim Erhitzen in Gegenwart von Diäthylamin (S., N., *Soc.* **107**, 794). — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5) (S. 573).

3-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5), (3-Brom-2.4-dimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)) $C_8H_8O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit Alkalien (Simonsen, Nayak, *Soc.* **107**, 796). Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5) beim Behandeln mit Brom in Eisessig (S., N.). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 255—256°.

[Formel: CH_3; $HO_2C\cdot$; $\cdot Br$; $HO\cdot$; N; $\cdot CH_3$]

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3NBr = NC_5Br(CH_3)_2(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester bei Einw. von Brom in Chloroform (Simonsen, Nayak, *Soc.* **107**, 795). — Nadeln (aus Essigester). F: 199°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Chloroform, Aceton und heißem Essigester.

4. **6-Oxy-3-methyl-2-äthyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-5-methyl-6-äthyl-nicotinsäure** $C_9H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung mit Schwefelsäure (Sen-Gupta, *Soc.* **107**, 1363). — Schmilzt bei 287—288° unter Bildung von 6-Oxy-3-methyl-2-äthyl-pyridin.

[Formel: $HO_2C\cdot$; $\cdot CH_3$; $HO\cdot$; N; $\cdot C_2H_5$]

Nitril, 6-Oxy-3-methyl-2-äthyl-5-cyan-pyridin (3-Methyl-2-äthyl-5-cyan-pyridon-(6)) $C_9H_{10}ON_2 = NC_5H(CH_3)(C_2H_5)(OH)\cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Oxymethylen-diäthylketon (Ergw. Bd. I, S. 406) in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (Sen-Gupta, *Soc.* **107**, 1362). — Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 230—231°.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{11}O_3N$.

1. ***2-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) sowie aus 9-Oxy-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) (Ergw. Bd. X, S. 413) beim Behandeln mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 120—130° oder beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure (Sen-Gupta, *Soc.* **107**, 1357). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt bei 266—267° unter Bildung von 2-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin.

[Formel: H_2C; CH_2; $\cdot CO_2H$; H_2C; CH_2; N; $\cdot OH$]

Nitril $C_{10}H_{10}ON_2 = NC_9H_9(OH)\cdot CN$. *B.* Aus 1-Acetoxymethylen-cyclohexanon-(2) und Natrium-cyanacetamid durch Kondensation in Alkohol (S.-G., *Soc.* **107**, 1356). Neben 9-Oxy-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) (Ergw. Bd. X, S. 413) beim Behandeln von 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) mit Cyanacetamid in Alkohol bei 35° in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (S.-G.). Aus 9-Oxy-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) beim Erhitzen mit Eisessig auf 200—210° (S.-G.). — Prismen (aus Essigsäure). F: 249° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Aceton. Löslich in konz. Salzsäure; leicht löslich in Laugen.

2. ***7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_2; $CH\cdot CO_2H$; $HO\cdot$; CH_2; NH]

a) ***Inaktive Form*** $C_{10}H_{11}O_3N$. *B.* Beim Erwärmen von dl-Tyrosin mit Methylal in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Pictet, Spengler, *B.* **44**, 2035). — Krystalliner Nieder-

schlag (aus Ammoniak durch Fällen mit Essigsäure). F: 336—338° (Zers.). — Oxydiert sich an der Luft. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin.

b) ***Linksdrehende Form*** $C_{10}H_{11}O_3N$. *B.* Aus l-Tyrosin beim Erwärmen mit Methylal und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WELLISCH, *Bio. Z.* **49**, 189). — Krystalliner Niederschlag (aus Ammoniak durch Fällen mit Essigsäure). Beginnt bei 195° sich zu bräunen und sintert noch nicht bei 360°. $[\alpha]_D^{18}$: —45,6° (verd. Salzsäure; p = 0,6). — Liefert beim Erhitzen unter 20 mm Druck auf 275° eine rote, amorphe Substanz (Anhydrid?), die sich bei 135° bräunt und bei 260° verkohlt. — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 290°.

Methylester $C_{11}H_{13}O_3N = HNC_9H_8(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Suspension der Säure auf dem Wasserbad (W., *Bio. Z.* **49**, 191). — Bleibt beim Erhitzen auf 330° unverändert. Schwer löslich in Wasser, löslich in verd. Salzsäure. $[\alpha]_D^{18}$: —77,5° (verd. Salzsäure; p = 0,4). — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 230°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{13}O_3N$.

1. ***2-Oxy-6-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung mit 80%iger Schwefelsäure (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1361). Aus 9-Oxy-6-methyl-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) (Ergw. Bd. X, S. 414) beim Behandeln mit 80%iger Schwefelsäure (S.-G., *Soc.* **107**, 1361). — Schmilzt bei 284° unter Bildung von 2-Oxy-6-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin.

$CH_3\cdot HC$, CH_2, H_2C, CH_2, N, $\cdot CO_2H$, $\cdot OH$

Nitril $C_{11}H_{12}ON_2 = NC_9H_8(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Aus 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(6) und Cyanacetamid in Gegenwart von Diäthylamin (S.-G., *Soc.* **107**, 1361). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 229°.

2. ***2-Oxy-7-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung mit 80%iger Schwefelsäure (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1360). Aus β-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureäthylester (Ergw. Bd. X, S. 414) beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure sowie bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge (S.-G.). Aus 9-Oxy-7-methyl-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) (Ergw. Bd. X, S. 414) bei Einw. von 80%iger Schwefelsäure (S.-G.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 259° unter Bildung von 2-Oxy-7-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin.

H_2C, CH_2, $CH_3\cdot HC$, CH_2, N, $\cdot CO_2H$, $\cdot OH$

Nitril $C_{11}H_{12}ON_2 = NC_9H_8(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von 4-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) mit Cyanacetamid in Gegenwart von Diäthylamin (S.-G., *Soc.* **107**, 1359). Aus 9-Oxy-7-methyl-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) (Ergw. Bd. X, S. 414) beim Erhitzen mit Eisessig auf 200—210° (S.-G.). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 255° bis 256°.

3. ***2-Oxy-8-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1362). — Schmilzt bei 260—261° unter Bildung von 2-Oxy-8-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin.

H_2C, CH_2, H_2C, CH, CH_3, N, $\cdot CO_2H$, $\cdot OH$

Nitril $C_{11}H_{12}ON_2 = NC_9H_8(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) mit Cyanacetamid in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (S.-G., *Soc.* **107**, 1361). — Prismen (aus Essigsäure). F: 242°.

3. 2-Oxy-5-methyl-8-isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)

$C_{14}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1362). — Tafeln. F: 182—184°.

CH_3, CH, H_2C, H_2C, CH, $(CH_3)_2CH$, N, $\cdot CO_2H$, $\cdot OH$

Nitril $C_{14}H_{18}ON_2 = NC_9H_7(CH_3)[CH(CH_3)_2](OH)\cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von 2-Oxymethylen-menthon mit Cyanacetamid in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (S.-G., *Soc.* **107**, 1362). — Prismen (aus Essigsäure). F: 227—228° (Zers.).

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3$.

1. 3-Oxy-indol-carbonsäure-(2) bezw. **3-Oxo-indolin-carbonsäure-(2)** $C_9H_7O_3N$, Formel I bezw. II, **Indoxyl-carbonsäure-(2), Indoxylsäure** *(S. 226)*. *B.* Zur Bildung aus phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium durch Erhitzen mit Natriumhydroxyd vgl. VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 325. — Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 90—100° N-Acetyl-indoxyl (V., v. PF.). Beim Kochen mit 2-Amino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung entsteht Chindolin (Syst. No. 3489) (NÖLTING, STEUER, *B.* **43**, 3515). Beim Erwärmen mit 2-Nitroso-benzoesäure in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat erhält man „Anhydroisatin-α-anthranilid" (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3598) (BASF, D. R. P. 288055; *C.* **1915** II, 225; *Frdl.* **12**, 263). Indoxylsäure kondensiert sich mit N-Methylisatin zu [Indol-(2)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 900).

I. $C_6H_4<^{C\cdot OH}_{NH}>C\cdot CO_2H$ II. $C_6H_4<^{CO}_{NH}>CH\cdot CO_2H$

3-Methoxy-indol-carbonsäure-(2), Methylätherindoxylsäure $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4<^{C(O\cdot CH_3)}_{NH}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester durch Verseifung mit alkoh. Laugen (v. AUWERS, *A.* **393**, 380). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 147—148° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen 3-Methoxy-indol.

Indoxylsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4<^{C(OH)}_{NH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 228)*. *B.* Zur Bildung aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester durch Einw. von Natriumäthylat vgl. v. AUWERS, *A.* **393**, 379. — Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge bei Zimmertemperatur 3-Methoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester. Beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat auf 100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit sehr verd. Natronlauge erhält man ein gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 176°, eine Verbindung $C_{12}H_{13}O_3N$ (gelbliche Flocken; F: 58—60°) und eine Verbindung $C_{13}H_{15}O_3N$ (gelbe Krystalle; F: 91°).

3-Methoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester, Methylätherindoxylsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_4<^{C(O\cdot CH_3)}_{NH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Indoxylsäure-äthylester beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge bei Zimmertemperatur (v. AU., *A.* **393**, 379). — Nadeln (aus Ligroin). F: 92—93°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und heißem Ligroin, schwer in Petroläther.

5.7-Dichlor-indoxylsäure $C_9H_5O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dichlor-phenylglycin-[carbonsäure-(2)-methylester] beim Kochen mit Natriumäthylat in Toluol (BASF, D. R. P. 226689; *C.* **1910** II, 1257; *Frdl.* **10**, 352). — Natriumsalz. Ockergelbes Pulver. Geht bei Einw. von Wasser und Luft in 5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo über.

Methylester $C_{10}H_7O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2<^{C(OH)}_{NH}>C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester beim Erhitzen mit Natrium in Toluol auf 105° bis 110° (BASF, D. R. P. 226689; *C.* **1910** II, 1257; *Frdl.* **10**, 351). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Überführung in einen blauvioletten Küpenfarbstoff: BASF, D. R. P. 255691; *C.* **1913** I, 481; *Frdl.* **11**, 314.

1-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-indoxylsäure $C_{11}H_5O_4NCl_4 = C_6Cl_4<^{C(OH)}_{N(CO\cdot CH_3)}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 486). — Gelblichgrünes Krystallpulver (aus Äther). F: 225° (korr.; Zers.). — Bei Einw. von Luft auf die siedende alkalische Lösung entsteht 4.5.6.7.4'.5'.6'.7'-Oktachlor-indigo. — $AgC_{11}H_4O_4NCl_4 + H_2O$. Graungrüne Nadeln.

7-Chlor-5-brom-indoxylsäure-methylester $C_{10}H_7O_3NClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-4-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol bei 70° (BASF, D. R. P. 226689; *C.* **1910** II, 1257; *Frdl.* **10**, 352). — Nadeln (aus Eisessig). F: 203—205°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. 6-Oxy-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-1.4-dihydro-cinchoninsäure $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-6-methoxy-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril, 1-Methyl-6-methoxy-4-cyan-1.4-dihydro-chinolin $C_{12}H_{12}ON_2$ $= CH_3\cdot NC_9H_6(O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 1-Methyl-6-methoxy-chinoliniummethylsulfat beim Lösen in Wasser, Überschichten mit Äther und Zufügen von Kaliumcyanid (KAUFMANN, PEYER, *B.* **45**, 1806; K., *B.* **51**, 118). — Gelbliche Krystalle. F: 82° (K.). — Wird an der Luft zunächst braun, dann schwarz (K., P.). Liefert bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat oder Pyridin 6-Methoxy-4-cyan-chinolin-jodmethylat (K., P.; K.).

3. α-Oxy-β-[indolyl-(3)]-propionsäure, β-[Indolyl-(3)]-milchsäure $C_{11}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus l-Tryptophan bei Vergärung durch den Schimmelpilz Oidium lactis (EHRLICH, JACOBSEN, *B.* **44**, 896). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 99°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, löslich in Wasser und Chloroform, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. $[\alpha]_D^{20}$: —5,3° (Wasser; p = 1,3). — Die wäßr. Lösung wird beim Eindampfen rotviolett. Farbreaktionen: E., J.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_7O_3N$.

1. ***4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-chinaldinsäure*** bezw. ***4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(2), Chinolon-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II, ***Kynurensäure*** *(S. 230)*. *V.* Über das Vorkommen im Kaninchenharn nach Verabreichung von Tryptophan vgl. MATSUOKA, *J. biol. Chem.* **35**, 333. — *B.* Aus Cusparin (Syst. No. 4431) bei tagelangem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,075) auf dem Wasserbad (TROEGER, BECK, *Ar.* **251**, 273; vgl. TR., BÖNICKE, *Ar.* **258** [1920], 254; SPÄTH, BRUNNER, *B.* **57** [1924], 1243). Aus 4-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° (TR., KROSEBERG, *Ar.* **250**, 526; vgl. SP., BR.). — Isolierung aus Hundeharn: HOMER, *J. biol. Chem.* **17**, 511. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 278. — $AgC_{10}H_6O_3N$. Krystalliner Niederschlag (TR., BECK).

Eine von HELLER, SOURLIS (*B.* **41**, 2699) und HELLER (*B.* **43**, 1924) als 4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(2) (Formel II) angesehene Verbindung ist als Chinaldinsäure-N-oxyd (S. 510) erkannt worden (MEISENHEIMER, STOTZ, *B.* **58** [1925], 2334).

3-Brom-4-oxy-chinolin-carbonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)-amid-(3) beim Erwärmen mit Brom und Kalilauge auf dem Wasserbad (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 225). — Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, Aceton und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol. Bei ca. 120° entweicht das Krystallwasser; bei 200° wird Kohlendioxyd unter Bildung von 3-Brom-4-oxy-chinolin abgespalten.

2. ***2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)*** bezw. ***2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3), Chinolon-(2)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel III bezw. IV, ***Carbostyril-carbonsäure-(3)*** (vgl. a. No. 4) *(S. 232)*. *B.* Aus dem Amid durch Erhitzen mit verd. Natronlauge (HELLER, WUNDERLICH, *B.* **47**, 1627). — Krystalle (aus Wasser).

2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-1-oxyd bezw. **1-Oxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3), 1-Oxy-carbostyril-carbonsäure-(3)** $C_{10}H_7O_4N$, Formel V bezw. VI. Zur Konstitution vgl. HELLER, *J. pr.* [2] **121** [1929], 272. — *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub auf 2-Nitro-benzalmalonsäure in essigsaurer Lösung (HELLER, WUNDERLICH, *B.*

47, 2890). — Nadeln (aus essigsäurehaltigem Wasser oder Alkohol). F: 259—260° (Zers.) (H., W.). Schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin, leicht in heißem Eisessig (H., W.). Löslich in konz. Salzsäure, Natriumacetat-Lösung und Soda-Lösung (H., W.). Die alkal. Lösung ist gelb (H., W.). — Liefert bei der Einw. von alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 2-Nitro-benzoesäure und o.o'-Azoxybenzoesäure (H., W.). Geht durch Reduktion mit Ferrosulfat und wäßr. Ammoniak in 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) über (H., W.). Beim Erhitzen mit Wasser und etwas Schwefelsäure im Rohr auf 260—270° entsteht 2-Oxy-chinolin (H., W.). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat in Soda-Lösung 1-Methoxy-carbostyril-carbonsäure-(3) (S. 576). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine dunkelrote Färbung (H., W.). Färbt Eisen- und Titanbeize auf Baumwolle rotbraun (H., W.). — $NaC_{10}H_6O_4N$. Blaßgelbe Blättchen (aus Wasser) (H., W.).

2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-amid $C_{10}H_8O_2N_2 = NC_9H_5(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine auf 60° erwärmte wäßr. Lösung von 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid (H., W., *B.* **47**, 1627). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 290—291°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, löslich in Alkohol und Nitrobenzol, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin.

2-Oxy-chinolin-[carbonsäure-(3)-anilid]-1-oxyd bezw. **1-Oxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3)-anilid, 1-Oxy-carbostyril-carbonsäure-(3)-anilid** $C_{16}H_{12}O_3N_2 = O{:}NC_9H_5(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH{=}C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ N(OH)\cdot CO \end{matrix}\right.$. *B.* Aus 1-Oxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) durch Kochen mit Thionylchlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Anilin in Benzol unter Kühlung (H., W., *B.* **47**, 2891). — Krystalle (aus Alkohol). F: 264—265°. Löslich in heißem Eisessig, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Die Lösung in verd. Alkalilauge ist gelb. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung.

3. ***4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)*** bezw. ***4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3), Chinolon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II (vgl. a. No. 4) *(S. 232)*. *B.* Aus dem Amid beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,1) oder beim Behandeln mit Natriumnitrit oder Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 221). Beim Kochen von 2.4-Dichlor-3-cyan-chinolin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GABRIEL, *B.* **51**, 1505).

I. (OH, CO_2H, N) II. (O, CO_2H, NH)

Amid $C_{10}H_8O_2N_2 = NC_9H_5(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)-amid-(3) beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Eisessig (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 219). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser oder verd. Säuren), Krystalle mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 283° (geringe Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,1) sowie beim Behandeln mit Kaliumnitrit oder Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3); beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf 200° erhält man 4-Oxy-chinolin. Bei Einw. von Kaliumhypobromit entsteht 3-Brom-4-oxy-chinolin.

4. ***Derivat der 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) oder der 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_7O_3N = NC_9H_6\cdot CO_2H$.

4(oder 2)-Chlor-2(oder 4)-oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-nitril, 4(oder 2)-Chlor-2(oder 4)-oxy-3-cyan-chinolin $C_{10}H_5ON_2Cl$, Formel III oder IV. *B.* Bei kurzem Kochen von 2.4-Dioxy-3-cyan-chinolin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (GABRIEL, *B.* **51**, 1505). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Ist bei 280° nicht geschmolzen.

III. (Cl, CN, N, OH) IV. (OH, CN, N, Cl)

5. ***2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-cinchoninsäure*** bezw. ***2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), Chinolon-(2)-carbonsäure-(4)*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel V bezw. VI, ***Carbostyril-carbonsäure-(4)*** *(S. 232)*. *B.* Aus Isatin und Malonsäure beim Erhitzen in Eisessig auf 100—120° (BORSCHE, JACOBS, *B.* **47**, 358).

V. (CO_2H, N, OH) VI. (CO_2H, NH, O)

2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester, 2-Oxy-cinchoninsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 233)*. *B.* Aus 2-Oxy-cinchoninsäure beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (B., J., *B.* **47**, 359).

6-Brom-2-oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Brom-2-oxy-cinchoninsäure $C_{10}H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-isatin beim Erwärmen mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (B., J., *B.* **47**, 360). — Krystalle. Schmilzt nicht beim Erhitzen im Schwefelsäurebad. Fast unlöslich in heißem Wasser und in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_3NBr = NC_9H_4Br(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Brom-2-oxy-cinchoninsäure durch Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure (B., J., *B.* **47**, 360). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 220°.

6.8-Dibrom-2-oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 6.8-Dibrom-2-oxy-cinchoninsäure $C_{10}H_5O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin beim Erwärmen mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (B., J., *B.* **47**, 360). — Gelbliches Pulver. Verkohlt beim Erhitzen.

6. ***6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-cinchoninsäure, Xanthochinsäure*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methoxy-cinchoninsäure, Chininsäure $C_{11}H_9O_3N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 234)*. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung mit siedender verdünnter Kalilauge (Pictet, Misner, *B.* **45**, 1803). Aus dem Nitril durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge und Wasserstoffperoxyd bei 60—70° (Kaufmann, Peyer, *B.* **45**, 1809). Aus Isonitrosochinotoxin sowie aus Isonitrosomethylchinotoxin (Syst. No. 3636) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (Rabe, Milarch, *A.* **382**, 367). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 280° (Pi., Misner; K., Pey.). Die Krystalle fluorescieren bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht intensiv gelbgrün (R., Marschall, *A.* **382**, 361 Anm. 3). — Calciumsalz. Brechungsindices der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 397.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 234)*. *B.* Aus Brenztraubensäure-äthylester beim Erwärmen mit p-Anisidin und Methylal in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Pictet, Misner, *B.* **45**, 1803). — Die Krystalle fluorescieren bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht blau (Rabe, Marschall, *A.* **382**, 361 Anm. 3). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureäthylester in Benzol bei Gegenwart von Natriumäthylat im Rohr auf dem Wasserbad β-Oxo-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propionsäure-äthylester (R., Pasternack, Kindler, *B.* **50**, 148; Chininfabr. Zimmer & Co., D. R. P. 268830; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 981). Bei der Kondensation mit Propionsäureäthylester in Benzol bei Gegenwart von Natriumäthylat entsteht β-Oxo-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-isobuttersäure-äthylester (R., Pa., *B.* **46**, 1033; Ch. Z. & Co.).

Chlorid $C_{11}H_8O_2NCl = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus Chininsäure beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (Karrer, *B.* **50**, 1504). — $C_{11}H_8O_2NCl+HCl$. Gelbes Krystallpulver.

6-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-chlorid, 6-Äthoxy-cinchoninsäurechlorid $C_{12}H_{10}O_2NCl = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus Äthyldihydrocuprein (Syst. No. 3537) durch Oxydation mit Chromtrioxyd und Erwärmen der entstandenen 6-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (K., *B.* **50**, 1507). — Hydrochlorid. Gelbes Krystallpulver.

6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril, 6-Methoxy-4-cyan-chinolin, Chininsäurenitril $C_{11}H_8ON_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 6-Methoxy-4-cyan-chinolin-jodmethylat (S. 556) beim Erhitzen im Vakuum (Kaufmann, Peyer, *B.* **45**, 1807; Kau., D. R. P. 276656; *C.* **1914** II, 368; *Frdl.* **11**, 980) sowie beim Kochen mit Benzoesäureäthylester oder Anilin (Kau., *B.* **51**, 122). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 157°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Toluol, löslich in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser; die gelbe Lösung in Benzol fluoresciert grün (Kau., P.; Kau., D. R. P. 276656). — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von kolloidalem Palladium 6-Methoxy-4-aminomethyl-chinolin (Chininfabr. Zimmer & Co., D. R. P. 279193; *C.* **1914** II, 1174; *Frdl.* **12**, 734). Die Lösung in Anisol gibt beim Kochen mit Methylmagnesiumjodid in wenig Äther Methyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton (Kau., P., Kunkler, *B.* **45**, 3098; Kau., D. R. P. 276656).

6-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril, 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin $C_{12}H_{10}ON_2 = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin-jodmethylat (S. 556), beim Erhitzen im Vakuum (Kaufmann, Kunkler, Peyer, *B.* **46**, 60) sowie beim Kochen mit Benzoesäureäthylester (Kau., *B.* **51**, 122). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 118°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, löslich in Ligroin; die Lösungen sind gelb und fluorescieren bläulichgrün (Kau., Ku., P.). — Die Lösung in Benzol liefert beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in wenig Äther Methyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton (Kau., Ku., P.).

6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril-hydroxymethylat, 6-Methoxy-4-cyan-chinolin-hydroxymethylat $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CN$. — Jodid $C_{12}H_{11}ON_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Methyl-6-methoxy-4-cyan-1.4-dihydro-chinolin durch Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung in Äther bei Gegenwart von Natriumacetat (KAUFMANN, PEYER, *B.* **45**, 1807) oder in Pyridin (KAU., *B.* **51**, 120). Orangefarbene Nadeln oder rote Prismen (aus Wasser). F: ca. 198° (KAU., P.). Liefert beim Erhitzen im Vakuum (KAU., P.; KAU., D. R. P. 276656; *C.* **1914** II, 368; *Frdl.* **11**, 980) sowie beim Kochen mit Anilin oder Benzoesäureäthylester (KAU.) 6-Methoxy-4-cyan-chinolin.

6-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril-hydroxymethylat, 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin-hydroxymethylat $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CN$. — Jodid $C_{13}H_{13}ON_2\cdot I$. *B.* Aus 6-Äthoxy-chinolin beim Behandeln mit Dimethylsulfat, Zufügen von Kaliumcyanid zu der Lösung des Reaktionsprodukts und Oxydieren des Reaktionsprodukts mit alkoh. Jod-Lösung (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, *B.* **46**, 60; KAU., *B.* **51**, 120). Rote Nadeln (aus Wasser). F: 183—184° (Zers.) (KAU., KU., P.). Liefert beim Erhitzen im Vakuum (KAU., KU., P.) sowie beim Kochen mit Benzoesäureäthylester (KAU.) 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin.

7. ***8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5)*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 236)*. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure auf 140—150° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **49**, 14). Zur Bildung aus 8-Oxy-chinolin durch Einw. von Tetrachlorkohlenstoff in wäßrig-alkoholischer Kalilauge vgl. v. N., S., *B.* **49**, 18. — Gelbliches Krystallpulver (aus Eisessig). F: 301°. Unlöslich in Aceton. — Beim Kochen in neutralen, sauren oder alkalischen Lösungen erhält man 8-Oxy-chinolin. 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (?) neben einer bei 272—278° schmelzenden Verbindung. — Die wäßr. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid grün. — $BaC_{10}H_5O_3N + 2H_2O$. Nadeln. — $C_{10}H_7O_3N + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 260° (Zers.). Löst sich in Wasser unter teilweiser Zersetzung. — $2C_{10}H_7O_3N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. F: 240°. Schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3N$ = $NC_9H_5(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) beim Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **49**, 16). — Nadeln (aus Benzol). F: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, löslich in Äther. Sehr leicht löslich in Säuren, löslich in Ammoniak.

8. ***5-Oxy-chinolin-carbonsäure-(6)*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) beim Behandeln mit Natriumnitrit in warmer salzsaurer Lösung (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1575). — Braune Nadeln (durch Fällen mit Säure aus alkal. Lösung). F: 212° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Pyridin, löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther, Chloroform und Aceton. Löslich in Alkalien und Säuren mit gelblichgrüner Farbe. — Niederschläge mit Metallsalzen: B., F.

9. ***8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(6)*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylester beim Erhitzen mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure auf 155—160° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **49**, 20). — Krystalle (aus Eisessig). F: 284°. Sublimierbar. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Wasser und Äther, unlöslich in Benzol, Toluol und Aceton. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd auf 240° bildet sich 3.7-Dioxy-[dipyridino-(3′.2′:1.2;3″.2″:5.6)-anthrachinon] (?) (Syst. No. 3637). — Die wäßr. Lösung wird bei Zusatz von Ferrichlorid grün. — $NH_4C_{10}H_6O_3N$. Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sofort bei 120° in seine Komponenten. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_{10}H_6O_3N + C_{10}H_7O_3N$. Hellgrauer Niederschlag. — $AgC_{10}H_6O_3N$. Graugelbes Krystallpulver. — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2$. Graues Krystallpulver. — $C_{10}H_7O_3N + HCl$. Gelbbraune Krystalle. F: 312°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_7O_3N + H_2SO_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver. F: 307°. — $3C_{10}H_7O_3N + H_3PO_4 + 0{,}5H_2O$. Graugelbes Krystallpulver. F: 285°.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3N$ = $NC_9H_5(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(6) beim Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (v. N., S., *B.* **49**, 22). — Nadeln (aus Benzol), Blättchen (durch Sublimation). F: 147°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, löslich in Äther. Sehr leicht löslich in Säuren, löslich in Alkalien.

10. ***1-Oxy-isochinolin-carbonsäure-(3)*** bezw. ***1-Oxo-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(3), Isochinolon-(1)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II, ***Isocarbostyril-carbonsäure-(3)*** (*S. 237*). *B.* Aus 2-Phenyl-4-[2-carbomethoxy-benzal]oxazolon-(5) (Syst. No. 4330) beim Erhitzen mit $10^0/_0$iger wäßriger Kalilauge (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2397).

2. [2-Oxy-chinolyl-(3)]-essigsäure, Carbostyril-essigsäure-(3)

2. [2-Oxy-chinolyl-(3)]-essigsäure, Carbostyril-essigsäure-(3) $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von Bernsteinsäure-mono-[2-formyl-anilid] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 357) mit Soda-Lösung oder verd. Natronlauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1980). — Krystallpulver (aus wäßr. Essigsäure). F: ca. 268—270° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Toluol und in siedendem Wasser.

Methylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbostyril-essigsäure-(3) und methylalkoholischer Schwefelsäure (P., R., *Soc.* **103**, 1980). — Nadeln (aus Methanol). F: 175°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Toluol, schwer in Petroläther.

Amid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_9H_5(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr bei 100° (P., R., *Soc.* **103**, 1981). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: ca. 258°; zersetzt sich bei 265—270°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Toluol, leicht in siedendem Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 5′-Chlor-[pyrrolo-2′.3′:2.3-chinolin] (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3486).

3. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{11}O_3N$.

1. ***3-Oxy-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(4)*** bezw. ***3-Oxo-2-methyl-5-phenyl-Δ^4-pyrrolin-carbonsäure-(4), 2-Methyl-5-phenyl-Δ^4-pyrrolon-(3)-carbonsäure-(4)*** $C_{12}H_{11}O_3N$ = $HO_2C\cdot C$——$C\cdot OH$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$ bezw. $HO_2C\cdot C$——CO / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3$.

Nitril, 3-Oxy-2-methyl-5-phenyl-4-cyan-pyrrol bezw. **2-Methyl-5-phenyl-4-cyan-Δ^4-pyrrolon-(3)** $C_{12}H_{10}ON_2$ = $NC\cdot C$——$C\cdot OH$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$ bezw. $NC\cdot C$——CO / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) und Milchsäure in absol. Alkohol im Rohr bei 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 51). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 170° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 3-Oxy-2-methyl-5-phenyl-pyrrol.

1-Acetyl-3-oxy-2-methyl-5-phenyl-4-cyan-pyrrol bezw. **1-Acetyl-2-methyl-5-phenyl-4-cyan-Δ^4-pyrrolon-(3)** $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $NC\cdot C$——$C\cdot OH$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C\cdot CH_3$ bezw. $NC\cdot C$——CO / $C_6H_5\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Acetanhydrid (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 51). —Krystalle. F: 185° (Braunfärbung).

2. ***4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(2)*** $C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-6.8-dimethyl-2-styryl-chinolin mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung und wiederholtes Abdampfen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (SPÄTH, *M.* **40**, 110). — Schmilzt nach Reinigung durch Auflösen in verd. Ammoniak und Ausfällen mit verd. Salzsäure bei 250° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 260—280° 4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin.

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N$.

6-Oxy-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-6-phenyl-nicotinsäure $C_{12}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 8-Oxy-2-phenyl-chinolin oder 8-Methoxy-2-phenyl-chinolin mit Permanganat in essigsaurer Lösung oder von 6-Äthoxy-2-phenyl-chinolin oder 6-Amino-2-phenyl-chinolin mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 312098; *C.* **1919** II, 852; *Frdl.* **13**, 832). — Krystalle. F: 287—288° (bei raschem Erhitzen). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther. Löslich in Alkalien und Soda-Lösung, schwer löslich in Mineralsäuren. — Liefert beim Erhitzen auf 300° 6-Oxy-2-phenyl-pyridin. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rötlichbraune Färbung.

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N$.

3-Oxy-2-phenyl-indol-carbonsäure-(6), 2-Phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6) $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

2-Phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6)-äthylester $C_{17}H_{15}O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3<\overset{C(OH)}{NH}>C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Reduktion von 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6)-äthylester-oxim-(1) (S. 581) mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit Zinkstaub und Eisessig (PFEIFFER, *A.* **411**, 125). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 183—188° (Zers.). Löslich in Äther mit blauer Fluorescenz.

O-Acetyl-2-phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6)-äthylester $C_{19}H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3<\overset{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6)-äthylester mit Acetanhydrid (PF., *A.* **411**, 125). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 187—190°.

2-Phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6)-nitril, 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl $C_{15}H_{10}ON_2 = NC\cdot C_6H_3<\overset{C(OH)}{NH}>C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-6-cyan-isatogen (S. 581), 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(1) (S. 581) oder 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-[oxim-(1)-acetat] (S. 581) mit Zinkstaub und Eisessig (PF., *A.* **411**, 117, 118, 119). — Silbergraue Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Essigsäure). F: ca. 215° (Zers.). Sehr leicht löslich in Essigester, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Chloroform. Die Lösungen in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig zeigen blaue, bei Einw. von Luft allmählich verschwindende Fluorescenz. Löslich in Kalilauge mit gelber Farbe; die Lösung wird allmählich farblos.

O-Acetyl-2-phenyl-6-cyan-indoxyl $C_{17}H_{12}O_2N_2 = NC\cdot C_6H_3<\overset{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl mit Acetanhydrid (PF., *A.* **411**, 120). — Nadeln (aus Eisessig). F: 190—191°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Unlöslich in verd. Kalilauge.

2. β-Phenyl-β-[3-oxy-indolyl-(2)]-propionsäure, β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-hydrozimtsäure $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_4<\overset{C(OH)}{NH}>C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Form.

α.β-Dibrom-β-phenyl-β-[3-oxy-indolyl-(2)]-propionsäure, Dibromid der β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure $C_{17}H_{13}O_3NBr_2 = C_6H_4<\overset{C(OH)}{NH}>C\cdot CBr(C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure (S. 560) und Brom in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1650). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig).

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{11}O_3N$.

1. ***5-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 5-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 7-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) aus 3-Amino-phenol, Benzaldehyd und Brenztraubensäure (DOHRN, *Bio. Z.* **43**, 241). — F: 225°.

2. ***6-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-2-[4-jod-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methoxy-2-[4-jod-phenyl]-cinchoninsäure, 2-[4-Jod-phenyl]-chininsäure $C_{17}H_{12}O_3NI = NC_9H_4(C_6H_4I)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Anisidin, 4-Jod-benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 288303; *C.* **1915** II, 1268; *Frdl.* **12**, 714). — Krystalle (aus Alkohol). F: 285°. Schwer löslich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform. Löslich in Natronlauge, Soda-Lösung und Ammoniak.

3. ***7-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 7-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 246*). *B.* {Beim Kochen von Benzaldehyd .... (BORSCHE, *B.* **41**, 3889)}, neben 5-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (DOHRN, *Bio. Z.* **43**, 241).

4. ***8-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 247*). *V.* Findet sich im menschlichen Harn nach Verabreichung von Atophan (S. 518) (SKÓRCZEWSKI, SOHN, *C.* **1912** I, 1790; **1913** I, 1297; DOHRN, *Bio. Z.* **43**, 240) und von 8-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (D., *Bio. Z.* **43**, 243). — F: 245° (korr.) (D.). — Farb- und Fällungsreaktionen: SK., S., *C.* **1912** II, 1381; **1913** I, 1297.

8-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{17}H_{13}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (*S. 247*). Geht im menschlichen Organismus in 8-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (s. o.) über (DOHRN, *Bio. Z.* **43**, 243).

8-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-isoamylester $C_{22}H_{23}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 8-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure und Isoamylchlorid im Rohr bei 190—205° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287959; *C.* **1915** II, 1124; *Frdl.* **12**, 711). — Goldgelbes Öl. Kp_{13}: 284—286°.

5. ***2-[2-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Oxy-phenyl]-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 247*). *B.* Aus Isatin und 2-Oxy-acetophenon in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Alkalilauge auf dem Wasserbad (KALLE & Co., D. R. P. 284233; *C.* **1915** II, 109; *Frdl.* **12**, 720). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol), bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 240—241°. — Über eine Verbindung mit Tannin vgl. K. & Co., D. R. P. 287993; *C.* **1915** II, 1160; *Frdl.* **12**, 721.

6. ***2-[3-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3-Oxy-phenyl]-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd, Anilin und Brenztraubensäure in Alkohol, erst in der Kälte, dann bei Siedetemperatur (KALLE & Co., D. R. P. 284233; *C.* **1915** II, 109; *Frdl.* **12**, 720). — F: 325—330°.

Äthylester $C_{18}H_{15}O_3N = NC_9H_5(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbliche Nadeln. F: 84° (K. & Co., D. R. P. 284233; *C.* **1915** II, 109; *Frdl.* **12**, 720).

7. ***2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-phenyl]-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anilin, 4-Oxy-benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol, erst in der Kälte, dann bei Siedetemperatur (KALLE & Co., D. R. P. 284233; *C.* **1915** II, 109; *Frdl.* **12**, 720). Aus Isatin und 4-Oxy-acetophenon in heißer wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge (K. & Co., D. R. P. 284233). — Grünlichgelbes mikrokrystallinisches Pulver. F: ca. 330°. Schwer löslich oder unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Über eine Verbindung mit Tannin vgl. K. & Co., D. R. P. 287993; *C.* **1915** II, 1160; *Frdl.* **12**, 721.

2-[4-Methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Methoxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{17}H_{13}O_3N = NC_9H_5(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilin, Anisaldehyd

und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (CIUSA, LUZZATTO, R. A. L. [5] **22** I, 305; G. **44** I, 65). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 217°. Gibt mit Alkalien farblose Lösungen. — Beeinflußt die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen nicht.

2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{18}H_{15}O_3N = NC_9H_5(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Fast farblose Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 208° (KALLE & Co., D. R. P. 284233; C. **1915** II, 109; Frdl. **12**, 720).

2-[4-Methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4)-acetonylester $C_{20}H_{17}O_4N = NC_9H_5(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ [1]). B. Aus dem Natriumsalz der 2-[4-Methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) und Chloraceton in siedendem Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 267209; C. **1913** II, 2015; Frdl. **11**, 976). — F: 180—181°.

2-[4-Methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4)-[2-carboxy-phenylester] $C_{24}H_{17}O_5N = NC_9H_5(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. B. Aus 2-[4-Methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Thionylchlorid und mit Salicylsäure in heißem Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 261028; C. **1913** II, 191; Frdl. **11**, 974). — Nadeln. F: 132°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{13}O_3N$.

1. ***4-Oxy-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** bezw. ***4-Oxo-2.5-diphenyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3), 2.5-Diphenyl-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_{17}H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{c}HO\cdot C \text{——} C\cdot CO_2H\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}OC \text{——} C\cdot CO_2H\\ C_6H_5\cdot H\overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{array}$.

4-Oxy-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-amid bezw. **2.5-Diphenyl-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-amid** $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{array}{c}HO\cdot C \text{——} C\cdot CO\cdot NH_2\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}OC \text{——} C\cdot CO\cdot NH_2\\ C_6H_5\cdot H\overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{array}$. B. Beim Erhitzen von 2.5-Diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolon-(4) (s. u.) mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 150° (v. MEYER, J. pr. [2] **90**, 50). — Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). F: ca. 255° (Zers.).

4-Oxy-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-nitril, 4-Oxy-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol bezw. **2.5-Diphenyl-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-nitril, 2.5-Diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolon-(4)** $C_{17}H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{c}HO\cdot C \text{——} C\cdot CN\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}OC \text{——} C\cdot CN\\ C_6H_5\cdot H\overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{array}$. B. Aus Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) und Mandelsäure in Alkohol im Rohr bei 150° (v. M., J. pr. [2] **90**, 48). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht gegen 200° und ist bei 230° geschmolzen. Leicht löslich in Essigester und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Ligroin, sehr schwer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 2.5-Diphenyl-Δ^2-pyrrolon-(4) (S. 232). Gibt mit Hydroxylamin ein Oxim (S. 688), mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (S. 691).

1-Acetyl-4-oxy-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol bezw. **1-Acetyl-2.5-diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolon-(4)** $C_{19}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{array}{c}HO\cdot C \text{————} C\cdot CN\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}OC \text{————} C\cdot CN\\ C_6H_5\cdot H\overset{|}{C}\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{array}$. B. Aus 2.5-Diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolon-(4) (s. o.) und siedendem Acetanhydrid (v. M., J. pr. [2] **90**, 49). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 134°.

2. ***β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure*** bezw. ***β-[3-Oxo-indolinyl-(2)]-zimtsäure*** $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4{<}{}^{C(OH)}_{NH}{>}C\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}CH\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot CO_2H$ („β-Indoxylzimtsäure"). B. Beim Erwärmen des Lactams (S. 467) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SCHOLTZ, B. **51**, 1650). — Nadeln (aus Eisessig). F: 300° (Zers.) (SCH.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (SCH.). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4300) (SCH.; vgl. WEGSCHEIDER, B. **52**, 1705). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig β-[3-Phenylhydrazino-indolyl-(2)]-zimtsäure (S. 691) (SCH.). — $NaC_{17}H_{12}O_3N$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.).

[Formel: C_6H_4-Ring mit C(O·CO·CH₃)—O—CO, NH, $CH\cdot C(C_6H_5){:}CH$]

[1]) Möglicherweise kommt der Verbindung eine betainartige Konstitution zu.

l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{13}O_3N$.

1. *6-Oxy-2.4-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2.4-diphenyl-nicotinsäure* $C_{18}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_5; $\cdot CO_2H$; $HO\cdot$ N $\cdot C_6H_5$

Nitril, 6-Oxy-2.4-diphenyl-3-cyan-pyridin $C_{18}H_{12}ON_2$ = $NC_5H(C_6H_5)_2(OH)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) mit α-Oxy-isobuttersäure in Alkohol auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 45). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). Erweicht bei 143°; F: 192°. Unlöslich in Wasser.

6-Äthoxy-2.4-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 6-Äthoxy-2.4-diphenyl-3-cyan-pyridin $C_{20}H_{16}ON_2$ = $NC_5H(C_6H_5)_2(O\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) durch Einw. von Glykolsäure (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 44) oder von Äpfelsäure in Alkohol bei 140° (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 46). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 141—142°.

2. *4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-2.6-diphenyl-nicotinsäure (2.6-Diphenyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3))* $C_{18}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin (S. 473) mit starker alkoholischer Kalilauge (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, Ж. **43**, 1196; *B.* **44**, 2828). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 243—245° (Zers.). Löslich in Essigsäure, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin über. — $Ba(C_{18}H_{12}O_3N)_2$.

OH; $\cdot CO_2H$; $C_6H_5\cdot$ N $\cdot C_6H_5$

2. 6-Oxy-2.4-di-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2.4-di-p-tolyl-nicotinsäure $C_{20}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\cdot CH_3$; $\cdot CO_2H$; $HO\cdot$ N $\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Nitril, 6-Oxy-2.4-di-p-tolyl-3-cyan-pyridin $C_{20}H_{16}ON_2$ = $NC_5H(C_6H_4\cdot CH_3)_2(OH)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 334) mit Bernsteinsäure in Alkohol auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 42). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 265°.

m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_3N$.

Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{13}O_3N$.

1. *2-[2-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure* („o-Oxyphenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{20}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 249)*. Bewirkt beim Menschen geringe Vermehrung der Harnsäure-Ausscheidung (CIUSA, LUZZATTO, *R. A. L.* [5] **22** I, 307; *G.* **44** I, 70).

CO_2H; N $\cdot C_6H_4\cdot OH$

2. *2-[3-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure* („m-Oxyphenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{20}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in siedendem Alkohol (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* **383**, 278). — Gelbliches Krystallpulver. F: 284,5°.

CO_2H; N $\cdot C_6H_4\cdot OH$

3. *2-[4-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure* („p-Oxyphenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{20}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in siedendem Alkohol (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* **383**, 278). — Hellgelbes Krystallpulver. F: 325,5°.

CO_2H; N $\cdot C_6H_4\cdot OH$

4. *2-[1-Oxy-naphthyl-(2)]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[1-Oxy-naphthyl-(2)]-cinchoninsäure* $C_{20}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin und 2-Acetyl-naphthol-(1) in heißer wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 284232; *C.* **1915** II, 54; *Frdl.* **12**, 718). — F: 295°. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol.

CO_2H; N $\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-29}O_3N$.

3-Phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{22}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

3-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{23}H_{17}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methoxy-desoxybenzoin und Isatin in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; *C.* **1912** II, 653; *Frdl.* **11**, 968). Durch Verseifung des Amids (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 290703; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 724). — Blättchen. F: 291°.

Amid $C_{23}H_{18}O_2N_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methoxy-desoxybenzoin und Isatin mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf 130° unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 290703; *C.* **1916** I, 645; *Frdl.* **12**, 724). — F: 314°.

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_4N$.

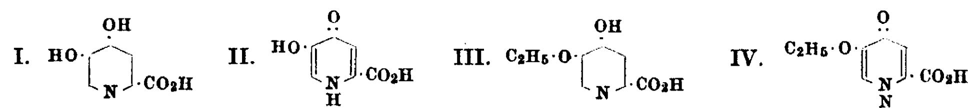
3.4-Dioxy-piperidin-carbonsäure-(3), 3.4-Dioxy-hexahydronicotinsäure, 3.4-Dioxy-nipecotinsäure $C_6H_{11}O_4N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(OH)\cdot C(OH)\cdot CO_2H \\ H_2C{-\!\!-}NH{-\!\!-}CH_2 \end{array}$.

1-p-Toluolsulfonyl-3.4-dioxy-piperidin-carbonsäure-(3), 1-p-Toluolsulfonyl-3.4-dioxy-nipecotinsäure $C_{13}H_{17}O_6NS = \begin{array}{l} H_2C{-\!\!-}CH(OH){-\!\!-}C(OH)\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-guvacin (S. 490) durch Einw. von Permanganat in kalter verdünnter Kalilauge (FREUDENBERG, *B.* **51**, 981). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 213—214° (korr.; Zers.). Löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton und heißem Wasser, sehr schwer in Essigester, Chloroform und Benzol.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_5O_4N$.

1. *4.5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4.5-Dioxy-picolinsäure* bezw. *5-Oxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), 5-Oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2)* $C_6H_5O_4N$, Formel I bezw. II, *Komenaminsäure (S. 251). B.* Durch Kochen von 4-Oxy-5-äthoxy-pyridin-carbonsäure-(2) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,74) (PERATONER, *G.* **41** II, 672). — F: 270° (Zers.).



4-Oxy-5-äthoxy-pyridin-carbonsäure-(2) bezw. **5-Äthoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2)** $C_8H_9O_4N$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus Äthylätherkomensäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 531) und konzentriertem wäßrigem Ammoniak in der Wärme (PERATONER, *G.* **41** II, 671). Aus 1-Oxy-5-äthoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (S. 607) oder ihrem Äthylester durch Reduktion mit Zinn und verd. Salzsäure (P.). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 235° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,74) Komenaminsäure. — Gibt mit Eisenchlorid eine orangegelbe Färbung.

2. *4.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4.6-Dioxy-picolinsäure* $C_6H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_8H_9O_4N = NC_5H_2(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthoxy-pyron-(2)-carbonsäure-(6)-äthylester beim Kochen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 297). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198—200°.

2. **2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-methyl-nicotinsäure, α.α'-Dioxy-γ-picolin-β-carbonsäure** $C_7H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α.α'-Dioxy-β-cyan-γ-picolin (β-Methyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid) $C_7H_6O_2N_2 = NC_5H(CH_3)(OH)_2\cdot CN$ *(S. 258).* — $Cu(C_7H_5O_2N_2)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Monoklin prismatisch (BALZAC, *R. A. L.* [5] **24** II, 134).

3. **2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-nicotinsäure** $C_9H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

Nitril, 2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-3-cyan-pyridin (β-Methyl-α-äthyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid) $C_9H_{10}O_2N_2 = NC_5(CH_3)(C_2H_5)(OH)_2\cdot CN$ *(S. 261).* *B.* Zur Bildung aus Cyanessigester und α-Äthyl-acetessigsäureamid in Ammoniak vgl. RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **2**, 343. — $NH_4C_9H_9O_2N_2$. F: ca. 315°.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_7O_4N$.

1. ***2.4-Dioxy-chinolin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-carbostyril-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

Nitril, 2.4-Dioxy-3-cyan-chinolin $C_{10}H_6O_2N_2 = NC_9H_4(OH)_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[2-Carboxy-benzamino]-benzoylcyanessigsäureäthylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 708) mit Eisessig (GABRIEL, *B.* **51**, 1503). — Nadeln. Sintert von ca. 270° an und schmilzt etwas oberhalb 300° (Zers.). Löslich in ca. 200 Tln. siedendem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Löslich in Alkalien und Ammoniak. Neutralisiert 1 Mol Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphoniumjodid 2.4-Dioxy-chinolin. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 2.4-Dichlor-3-cyan-chinolin. — Gibt mit Eisenchlorid in siedendem Alkohol eine rotgelbe Färbung. — $AgC_{10}H_5O_2N_2$. Pulvriger Niederschlag.

2. ***6.7-Dioxy-isochinolin-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.

6.7-Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure-(1) $C_{12}H_{11}O_4N = NC_9H_4(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 263).* *B.* Bei der Oxydation von Emetin (s. 4. Hauptabt., Alkaloide) mit Permanganat in wäßr. Aceton (CARR, PYMAN, *Soc.* **105**, 1630). — F: 208° (korr.) (C., P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: DOBBIE, FOX, *Soc.* **105**, 1640.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$.

2.6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-nicotinsäure $C_{14}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

Nitril, 2.6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-3-cyan-pyridin (β-Methyl-α-benzyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid) $C_{14}H_{12}O_2N_2 = NC_5(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)_2\cdot CN$ *(S. 265).* — $Cu(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Triklin (BALZAC, *R. A. L.* [5] **24** II, 136). D^{23}: 1,424.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_4N$.

1. **3-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-indol-carbonsäure-(6), 2-[4-Oxy-phenyl]-indoxyl-carbonsäure-(6)** $C_{15}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

2-[4-Methoxy-phenyl]-indoxyl-carbonsäure-(6)-nitril, 2-[4-Methoxy-phenyl]-6-cyan-indoxyl $C_{16}H_{12}O_2N_2 = NC\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[4-Methoxy-phenyl]-6-cyan-isatogen (S. 614) durch Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (PFEIFFER, *A.* **411**, 146). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei 180° braun; F: 203° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol mit blauer Fluorescenz. Sehr leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe.

O-Acetyl-2-[4-methoxy-phenyl]-6-cyan-indoxyl $C_{18}H_{14}O_3N_2 = NC\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[4-Methoxy-phenyl]-6-cyan-indoxyl bei 1-tägigem Erwärmen mit Acetanhydrid (PF., *A.* **411**, 147). — Nadeln (aus Eisessig). F: 204°. Die Lösungen in Äther, Benzol und Eisessig fluorescieren nur sehr schwach. Unlöslich in kalter wäßriger Natronlauge.

2. **1-[3.4-Dioxy-2-carboxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{17}H_{15}O_4N$, Formel I.

2-[2-Nitro-benzoyl]-1-[3.4-dimethoxy-2-carbomethoxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{27}H_{24}O_7N_2$, Formel II. *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung von Opiansäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 484) und N-[2-Nitro-benzoyl]-tetrahydroisochinolin in

I. (CH₂—CH₂, NH, C, CH·C₆H(OH)₂·CO₂H)   II. (CH₂—CH₂, N·CO·$C_6H_4\cdot NO_2$, C, $CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$)

konz. Schwefelsäure (PICTET, GAMS, *B.* **44**, 2041). — Rotgelbes, krystallinisches Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 110—112°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 140—150° und Ansäuern der Lösung 2-Nitro-benzoesäure und das Lactam des 1-[3.4-Dimethoxy-2-carboxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins (S. 472).

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_4N$.

Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{13}O_4N$.

1. ***2-[2.3-Dioxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2.3-Dioxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure*** $C_{20}H_{13}O_4N$, Formel III.

2-[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure („o-Oxy-m-methoxy-phenyl-

III. (CO_2H, N, OH, OH)   IV. (CO_2H, N, OH, $O\cdot CH_3$)

β-naphthocinchoninsäure") $C_{21}H_{15}O_4N$, Formel IV. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* **383**, 278). — Krystallpulver. F: 251°.

2. ***2-[3.4-Dioxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3.4-Dioxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („m.p-Dioxy-phenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{20}H_{13}O_4N$, Formel V. *B.* Aus Protocatechualdehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* **383**, 278). — Orangegelbes krystallinisches Pulver. F: 317,5°. — Gibt in soda-alkalischer Lösung mit Eisenchlorid eine bräunlichrote Färbung.

2-[3-Oxy-4-methoxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3-Oxy-4-methoxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure („m-Oxy-p-methoxy-phenyl-

V. (CO_2H, N, OH, OH)   VI. (CO_2H, N, OH, $O\cdot CH_3$)

β-naphthocinchoninsäure") $C_{21}H_{15}O_4N$, Formel VI. *B.* Aus Isovanillin, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (P., v. B., *A.* **383**, 278). — Citronengelbes Krystallpulver. F: 295°.

3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_5N$.

4-Oxy-piperidin-dicarbonsäure-(2.6), Hexahydrochelidamsäure $C_7H_{11}O_5N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ HO_2C\cdot HC\text{—}NH\text{—}CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Chelidamsäure (s. u.) in alkal. Lösung an einer Bleikathode bei 25—30° (EMMERT, HERTERICH, *B.* **45**, 661). — Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich oberhalb 240° unter Kohlendioxyd-Abspaltung. — $C_7H_{11}O_5N + HCl$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich gegen 160° bräunlich und zersetzt sich bei 230°. Löst sich bei Zimmertemperatur in 10 Tln. Alkohol.

Dimethylester $C_9H_{15}O_5N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot HC\text{—}NH\text{—}CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. u.) (E., H., *B.* **45**, 664). — Dickes Öl. Kp_{15}: 185—187°. — $C_9H_{15}O_5N + HCl$. Glasharte, sehr hygroskopische Masse. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 110°.

Diäthylester $C_{11}H_{19}O_5N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{—}NH\text{—}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von salzsaurer 4-Oxy-piperidin-dicarbonsäure-(2.6) (E., H., *B.* **45**, 663). — Dickes Öl. Kp_{15}: 206—208°. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — $C_{11}H_{19}O_5N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Wird bei ca. 150° zähflüssig und zersetzt sich bei 195°.

Diamid $C_7H_{13}O_3N_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ H_2N\cdot CO\cdot HC\text{—}NH\text{—}CH\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Behandlung von salzsaurer 4-Oxy-piperidin-dicarbonsäure-(2.6) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (E., H., *B.* **45**, 664). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 245° (Zers.). Löslich in 5 Tln. siedendem Wasser und in ca. 20 Tln. kaltem Wasser mit alkal. Reaktion, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$.

2.6-Dimethyl-4-oxymethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 4[1]-Oxy-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_{13}O_5N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

2.6-Dimethyl-4-mercaptomethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 4[1]-Mercapto-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{14}H_{21}O_4NS = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_2\cdot SH)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 4[1]-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Kaliumhydrosulfid in siedendem verdünntem Alkohol (BENARY, *B.* **51**, 572). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86—87°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkalien.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_5N$.

1. **4-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.6) bezw. Pyridon-(4)-dicarbonsäure-(2.6)** $C_7H_5O_5N$, Formel I bezw. II, **Chelidamsäure** (*S. 268*). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung an einer Bleikathode bei 25—30° 4-Oxy-piperidin-dicarbonsäure-(2.6) (EMMERT, HERTERICH, *B.* **45**, 661).

I. [Strukturformel: Pyridinring mit OH in 4, HO_2C in 2, CO_2H in 6] II. [Strukturformel: Pyridon-(4)-ring mit O in 4, NH, HO_2C in 2, CO_2H in 6]

2. **6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), α'-Oxy-α-picolin-β.β'-dicarbonsäure** $C_8H_7O_5N$, Formel I.

I. HO_2C, CO_2H, HO, N, CH_3 II. NC, $CO_2 \cdot C_2H_5$, HO, N, CH_3

6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3)-nitril-(5), 6-Oxy-2-methyl-5-cyan-nicotinsäureäthylester, α'-Oxy-β'-cyan-picolin-β-carbonsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_3N_2$, Formel II *(S. 270)*. *B.* Aus α-Äthoxymethylen-acetessigsäureäthylester und Cyanessigester in konz. Ammoniak (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1363). — F: 212° bis 213°.

3. **6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), α'-Oxy-α.γ-lutidin-β.β'-dicarbonsäure** $C_9H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-2.4-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) durch Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und Kochen der erhaltenen Diazoniumsalz-Lösung (KIRPAL, REIMANN, *M.* **38**, 255). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 232°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin.

CH_3, HO_2C, CO_2H, HO, N, CH_3

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$.

1.7.8-Trioxy-isochinolin-carbonsäure-(3), 7.8-Dioxy-isocarbostyril-carbonsäure-(3) $C_{10}H_7O_5N$, Formel III, bezw. desmotrope Form.

III. HO, HO, OH, N, CO_2H IV. $CH_3 \cdot O$, $CH_3 \cdot O$, OH, N, CO_2H

1-Oxy-7.8-dimethoxy-isochinolin-carbonsäure-(3), 7.8-Dimethoxy-isocarbostyril-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{11}O_5N$, Formel IV. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[3.4-dimethoxy-2-carbomethoxy-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4331) durch Behandeln mit Eisessig-Schwefelsäure oder besser durch Erhitzen mit wäßr. Kalilauge und Ansäuern der erhaltenen Lösung (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2398). — Nadeln (aus Eisessig). F: 261° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Reagiert nicht mit salpetriger Säure und mit Diazoniumsalzen. — Gibt in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunviolette Färbung.

Methylester $C_{13}H_{13}O_5N = NC_9H_3(OH)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (B., P., R., *Soc.* **105**, 2399). — Nadeln (aus Methanol). F: 195°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grüne, bei Zusatz von Wasser in Blau übergehende Färbung. Liefert in alkalischer oder essigsaurer Lösung mit Diazoniumsalz-Lösungen rote Azofarbstoffe.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_5N = NC_9H_3(OH)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (B., P., R., *Soc.* **105**, 2399). — Prismen (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Natriumnitrit und Eisessig eine gelbe krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 257°. Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure, gegen Eisenchlorid und gegen Diazoniumsalz-Lösungen wie der Methylester.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_5N$.

4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3) $C_{11}H_7O_5N$, Formel V.

V. OH, CO_2H, N, CO_2H VI. OH, $CO \cdot NH_2$, N, CO_2H

4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)-amid-(3) $C_{11}H_8O_4N_2$, Formel VI. *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung von [4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid (Syst. No. 3636) in sehr verd. Ammoniak (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 217). Aus 4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Syst. No. 3636) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (v. N., S.). — Krystallisiert aus mit Salzsäure angesäuerten Lösungen je nach den Konzentrations-Verhältnissen in wasserfreien Lamellen oder in gelblichen Nadeln mit 1 H_2O.

Zersetzt sich bei 200° unter Bildung von 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-amid. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, leichter in Eisessig. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, unlöslich in verd. Mineralsäuren. — Gibt beim Kochen mit Eisessig 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-amid. Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100—130° in [4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid über. Gibt mit alkal. Kaliumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad 3-Brom-4-oxy-chinolin-carbonsäure-(2).

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_5N$.

1. **2-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{17}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-3-formyl-benzoesäure, Anilin und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 293467; *C.* **1916** II, 532; *Frdl.* **12**, 727). Aus 6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure und Isatin beim Erwärmen mit 33%iger Kalilauge (H. F., D. R. P. 293467) oder beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung oder mit Calciumhydroxyd und Wasser (H. F., D. R. P. 303681; *C.* **1918** I, 499; *Frdl.* **13**, 828). — Gelbliches Pulver. F: 283—284° (Zers.); schwer löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Ligroin und Wasser; leicht löslich in Alkalien (H. F.). — Findet unter der Bezeichnung Hexophan therapeutische Verwendung gegen Gicht und Rheumatismus (ANONYMUS, *C.* **1916** I, 485; BEECK, *C.* **1916** I, 1092). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tief braunrote Färbung (H. F.). — Natriumsalz. Löslich in 6 Tln. Wasser (B.).

6-Brom-2-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Brom-2-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{17}H_{10}O_5NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-isatin und 6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure in 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 305885; *C.* **1918** II, 237; *Frdl.* **13**, 828). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 273°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{13}O_5N$.

1. ***2-[4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure*** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin und 6-Oxy-4-methyl-3-acetyl-benzoesäure in 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 293905; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **13**, 827). — F: 262°.

2. ***2-[2-Oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure*** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin und 6-Oxy-3-methyl-5-acetyl-benzoesäure beim Erwärmen mit 33%iger Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 293905; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **13**, 827) oder beim Kochen mit Calciumhydroxyd und Wasser (H. F., D. R. P. 303681; *C.* **1918** I, 499; *Frdl.* **13**, 828). — Rotes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 280°.

3. ***2-[4-Oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure*** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin und 2-Oxy-3-methyl-5-acetyl-benzoesäure in 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 293905; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **13**, 827). — Gelbliches Pulver. F: 276° (Zers.).

4. ***6-Methyl-2-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure*** $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-isatin und 6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure in 28%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 305885; *C.* **1918** II, 237; *Frdl.* **13**, 828). — Orangefarbenes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 280°. Unlöslich in Wasser.

3. **6-Methyl-2-[2-oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2-[2-oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{19}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-isatin und 6-Oxy-3-methyl-5-acetyl-benzoesäure beim Kochen mit Calciumhydroxyd und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 305885; *C.* **1918** II, 237; *Frdl.* **13**, 828). — Gelbrotes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 290°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_5N$.

2-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{20}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

2-[4-Oxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{22}H_{17}O_5N = NC_{13}H_7(CO_2H)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Syringaaldehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 684), β-Naphthylamin und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (MAUTHNER, *A.* **395**, 281). — Gelbe Nadeln. F: 275° (Zers.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_6N$.

3.4-Dioxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) bezw. **3.4-Dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)** $C_6H_5O_6N$ = $HO\cdot C$——$C\cdot OH$ / $HO_2C\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H$ bezw. OC——CO / $HO_2C\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H$.

1-Phenyl-3.4-dioxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester bezw. **1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester** $C_{16}H_{17}O_6N$ = $HO\cdot C$——$C\cdot OH$ / $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. OC——CO / $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 275).* F: 137—138° (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **33**, 750). — Durch Umsetzen mit 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol, Zufügen von 4-Nitro-benzylchlorid und Erwärmen auf dem Wasserbad erhält man 1-Phenyl-3.4-dioxo-2-[4-nitro-benzyl]-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester und eine Verbindung $C_{30}H_{27}O_{10}N_3$ (s. u.). — $NaC_{16}H_{16}O_6N$. Farblos. Zersetzt sich oberhalb 260°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Dinatriumsalz. Gelbes Pulver. Unlöslich in siedendem Alkohol. — $BaC_{16}H_{15}O_6N + H_2O$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_{30}H_{27}O_{10}N_3$ = OC——CO / $(C_2H_5\cdot O_2C)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)C\cdot N(C_6H_5)\cdot C(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C$——$CO$ / $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 1-Phenyl-3.4-dioxo-2-[4-nitro-benzyl]-pyrrolidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Umsetzen von 1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol und nachfolgendes Erwärmen mit 4-Nitro-benzylchlorid (J., B., *Am. Soc.* **33**, 755). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 132°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$.

1. **2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-dinicotinsäure** $C_7H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, SKITA, *B.* **49**, 498). — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure 2.6-Dioxy-pyridin. — $KC_7H_4O_6N$. Gelbliche Blättchen.

$HO_2C\cdot$ / $\cdot CO_2H$ / $HO\cdot$ N $\cdot OH$

2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 2.6-Dioxy-dinicotinsäure-diäthylester $C_{11}H_{13}O_6N = NC_5H(OH)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 276)*. *B.* Aus Dichlormethyl-formamidinhydrochlorid (Ergw. Bd. II, S. 38) und Natrium-malonester in Alkohol (G., SK., *B.* **49**, 496). — F: 201°.

2. **2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), α.α'-Dioxy-γ-picolin-β.β'-dicarbonsäure** $C_8H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

CH_3 / $HO_2C\cdot$ / $\cdot CO_2H$ / $HO\cdot$ N $\cdot OH$

2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, α.α'-Dioxy-β.β'-dicyan-γ-picolin (β-Methyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_8H_5O_2N_3 = NC_5(CH_3)(OH)_2(CN)_2$ *(S. 278)*. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des β-Methyl-β-benzyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imids (S. 603) beim Aufbewahren der wäßr. Lösung (GUARESCHI, *G.* **48** II, 89). — $NH_4C_8H_4O_2N_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (GU.; vgl. QUENDA, *C.* **1897** I, 903).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_6N$.

4-Methyl-4-äthyl-2.6-bis-[4-oxy-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{22}H_{21}O_6N$ = $HO_2C\cdot C\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C\cdot CO_2H$ / $HO\cdot C_6H_4\cdot C$——NH——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methyl-4-äthyl-2.6-bis-[4-äthoxy-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $C_{26}H_{27}O_2N_3$ = $NC\cdot C\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C\cdot CN$ / $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C$——NH——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-β-[4-äthoxy-phenyl]-propionsäurenitril und Methyläthylketon in alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 185). — Krystalle. F: 116°.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-31}O_6N$.

4-Phenyl-2.6-bis-[4-oxy-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{25}H_{19}O_6N$ = $HO_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H$ / $HO\cdot C_6H_4\cdot C$——NH——$C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Phenyl-2.6-bis-[4-äthoxy-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $C_{29}H_{25}O_2N_3$ = $NC\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CN$ / $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C$——NH——$C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-β-[4-äthoxy-phenyl]-propionsäurenitril und Benzaldehyd in alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 184). — Krystalle. F: 194°.

5. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

α-Oxy-α-[4.5-dimethyl-2.3-dicarboxy-pyrroleninyl-(3)]-bernsteinsäure $C_{12}H_{13}O_9N$ = $CH_3\cdot C$——$C(CO_2H)\cdot C(CO_2H)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot C\cdot N:C\cdot CO_2H$.

α-Oxy-α-[4.5-dimethyl-2-carboxy-3-carbäthoxy-pyrroleninyl-(3)]-bernsteinsäure-α'-äthylester (?) („Aphaninestersäure") $C_{16}H_{21}O_9N$ = $CH_3\cdot C$——$C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2H)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot C\cdot N:C\cdot CO_2H$ (?). *B.* Neben 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) aus Oxalessigsäure-monoäthylester und 3-Amino-butanon-(2) in schwach alkalischer Lösung (PILOTY, WILKE, *B.* **46**, 1599). — Nadeln (aus Essigester). F: 156°.

F. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N$.

1. 5-Oxo-pyrrolidin-carbonsäure-(2), Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der α-Amino-glutarsäure, Lactam der Glutaminsäure $C_5H_7O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot & & CH\cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***In wäßriger Lösung rechtsdrehende Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der linksdrehenden α-Amino-glutarsäure, Lactam der l-Glutaminsäure*** $C_5H_7O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot & & CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 284)*. *B.* Wird im Harn des Kaninchens nach Verabreichung von inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) ausgeschieden (ABDERHALDEN, HANSLIAN, *H.* **81**, 229).

b) ***In wäßriger Lösung linksdrehende Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der rechtsdrehenden α-Amino-glutarsäure, Lactam der d-Glutaminsäure*** $C_5H_7O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot & & CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 284)*. *B.* Aus d-Glutaminsäure beim Kochen mit Wasser (FOREMAN, *Biochem. J.* **8**, 489). Die entsprechenden Salze der Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) entstehen beim Erhitzen von trocknem d-glutaminsaurem Calcium oder Barium (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **64**, 452, 454), beim Erhitzen von d-Glutaminsäure mit überschüssigem Calciumoxyd und Wasser auf 145° (F., *Biochem. J.* **8**, 484) und beim Erhitzen von d-glutaminsaurem Kalium oder Barium in wäßr. Lösung (STANEK, *C.* **1912** II, 1770; **1913** II, 1710; **1915** I, 639); Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) findet sich daher in der Zuckermelasse (ST.). Beim Kochen von [d-Glutaminsäure]-diäthylester mit Wasser (A., WEIL, *H.* **74**, 457). — D: 1,455 (KAPLANOVA, *Rozpravy České Akademie Césaře Františka Josefa*, Abt. II, **24** [1915], No. 23). Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther und Toluol (A., K., *H.* **68**, 493). $[\alpha]_D$: —11,5° (Wasser; c = 5), +4,2° (Methanol; p = 7), +3,8° (Alkohol; p = 4) (A., K., *H.* **68**, 493). — Liefert bei der Einw. von starker (z. B. 17%iger) Salzsäure langsam bei 37°, rasch in der Siedehitze d-Glutaminsäure (A., K., *H.* **68**, 496; F., *Biochem. J.* **8**, 491; ST., *C.* **1912** II, 1770). — $Cu(C_5H_6O_3N)_2$. Hellblaue Flocken (aus verd. Alkohol + Äther). Das trockne Salz ist grün. Leicht löslich in kaltem Wasser (A., K., *H.* **68**, 500). — $AgC_5H_6O_3N$. Nadeln oder Säulen. Färbt sich gegen 200° dunkel; zersetzt sich bei 290° (A., K., *H.* **68**, 499; **78**, 118; A., Priv.-Mitt.). Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Ziemlich lichtbeständig. — $Zn(C_5H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Monoklin sphenoidisch (KAPLANOVA). D: 1,727 (KAP.). Schmilzt und zersetzt sich bei 164° (ST., *C.* **1912** II, 1770). $[\alpha]_D$: —20,8° (Wasser; c = 5) (ST.). — Brucinsalz $C_5H_7O_3N + C_{23}H_{26}O_4N_2$. Prismen (aus Aceton). Zersetzt sich von 140° an; F: 180—195° (Zers.); sehr leicht löslich in Methanol; $[\alpha]_D^{20}$: —31,5° (Wasser; c = 5) (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 424). — Strychninsalz $C_5H_7O_3N + C_{21}H_{22}O_2N_2$. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 245°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Aceton; $[\alpha]_D^{20}$: —26,7° (Wasser; c = 2,7) (D., *Biochem. J.* **13**, 423).

Methylester $C_6H_9O_3N = NC_4H_6(:O)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Optische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Man verestert d-Glutaminsäure mit methylalkoholischer Salzsäure und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (E. FISCHER, BOEHNER, *B.* **44**, 1335). — Kp_{12}: 180°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Petroläther.

Äthylester $C_7H_{11}O_3N = NC_4H_6(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [d-Glutaminsäure]-diäthylester oder dessen Hydrochlorid bei der Destillation unter vermindertem Druck (E. FISCHER, BOEHNER, *B.* **44**, 1333; ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **74**, 459). Aus [d-Glutaminsäure]-diäthylester beim Erhitzen auf 150—160° (F., B.). — Nadeln oder Prismen (aus Äther + Ligroin). Erweicht gegen 49°, F: 54°; Kp_{12}: 176° (F., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther (F., B.). $[\alpha]_D^{16}$: —2,5° (Wasser; c = 17) (F., B.); $[\alpha]_D^{14}$: —2,7° (Wasser; c = 12) (KARRER, KAASE, *Helv.* **2**, 448). Rotationsdispersion in wäßr. Lösung: K., K. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol dl-Prolin (F., B.). Einw. von flüssigem Ammoniak: F., B.

c) ***Inaktive Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der inaktiven α-Amino-glutarsäure, Lactam der dl-Glutaminsäure*** $C_5H_7O_3N$ = $\overset{H_2C——CH_2}{OC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H}$ *(S. 285)*. Über die Trennung von Glutaminsäure vgl. ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **78**, 115, 334. — Liefert beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid, Acetanhydrid und Eisessig das 1-Lactam der 2-Thio-hydantoin-[β-propionsäure]-(5) $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot HC\cdot CO\\CO——N\cdot CS\end{smallmatrix}>NH$ (Syst. No. 3619); einmal wurde statt dessen α-Thioureido-glutarsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 541) erhalten (JOHNSON, GUEST, *Am.* **47**, 247; J., NICOLET, *Am.* **49**, 204). Nach Verabreichung der inakt. Säure an Kaninchen wird im Harn die rechtsdrehende Säure ausgeschieden (A., HANSLIAN, *H.* **81**, 229). — Inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) gibt mit ammoniakalischer Kupfer-Lösung zuerst eine Fällung, dann eine tiefblaue Lösung (A., K., *H.* **78**, 334). Gibt beim Erhitzen mit Chinolin eine dunkelviolette Lösung (A., K., *H.* **68**, 496). — $Cu(C_5H_6O_3N)_2$. Grünlich; verfärbt sich bei 170° (A., K., *H.* **68**, 500). — $AgC_5H_6O_3N$. Färbt sich gegen 200° dunkel, F: ca. 290° (Zers.) (A., K., *H.* **78**, 117). — $Zn(C_5H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Rhombisch bipyramidal (KAPLANOVA, *Rozpravy České Akademie Césaře Františka Josefa*, Abt. II, **24** [1915], No. 23). D: 1,677. — $4Hg(C_5H_6O_3N)_2 + 3HgO$. Zersetzt sich bei 207—208° (A., K., *H.* **78**, 336). Löslichkeit in Wasser: A., K. — Bleisalz. Krystalle. F: 256° bis 257° (Zers.) (A., K., *H.* **78**, 116). — $Fe(C_5H_6O_3N)_2$. Rötlich; leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 264391; *C.* **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 1157).

Methylester $C_6H_9O_3N = NC_4H_6(:O)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) bei der Einw. von Methanol (ABDERHALDEN, WURM, *H.* **82**, 162). — Kp_{25}: 180°.

Äthylester $C_7H_{11}O_3N = NC_4H_6(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der inaktiven Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Äthyljodid (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **78**, 117). Aus inaktivem Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-chlorid bei der Einw. von Alkohol (A., WURM, *H.* **82**, 162). — Nadeln oder Blättchen (aus Äther). F: 60—61,5° (A., K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (A., K.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (A., K.).

Chlorid $C_5H_6O_2NCl = NC_4H_6(:O)\cdot COCl$. *B.* Aus inaktiver Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid oder beim Erwärmen mit Thionylchlorid (ABDERHALDEN, SUWA, *B.* **43**, 2153; A., KAUTZSCH, *H.* **78**, 339). — Krystalle. Unlöslich in Petroläther, etwas löslich in Chloroform (A., K.). — Liefert bei der Einw. von Wasser in der Kälte Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) und geringe Mengen des Hydrochlorids der Glutaminsäure (A., K.).

Verbindung $C_{13}H_{22}O_4N_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und dl-Leucin-äthylester in Chloroform, neben N-[α'-Pyrrolidon-α-carboyl]-dl-leucinäthylester (s. u.) (ABDERHALDEN, SPINNER, *H.* **107**, 5). — Nadeln (aus Wasser). F: 120—121°.

Amid, inaktives Pyroglutamid $C_5H_8O_2N_2 = NC_4H_6(:O)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 285)*. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniak in Chloroform (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **78**, 340). — F: 220—221° (korr.; Zers.).

N-[α'-Pyrrolidon-α-carboyl]-glycin $C_7H_{10}O_4N_2 = NC_4H_6(:O)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-chlorid (s. o.) und Glycinäthylester in Chloroform; man erhält die freie Säure durch Behandeln des Äthylesters mit Natronlauge (ABDERHALDEN, SUWA, *B.* **43**, 2154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Essigester und in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — $Cu(C_7H_9O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Blaugrüne, hygroskopische Blättchen.

N-[α'-Pyrrolidon-α-carboyl]-glycinäthylester $C_9H_{14}O_4N_2 = NC_4H_6(:O)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (korr.); leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und in Chloroform, löslich in Benzol und heißem Essigester, unlöslich in Äther (ABDERHALDEN, SUWA, *B.* **43**, 2153).

N-[α'-Pyrrolidon-α-carboyl]-d-alaninäthylester $C_{10}H_{16}O_4N_2 = NC_4H_6(:O)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-chlorid und d-Alaninäthylester in Chloroform (ABDERHALDEN, WURM, *H.* **82**, 164). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 125,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —46,4° (Wasser; c = 2).

N-[α'-Pyrrolidon-α-carboyl]-dl-leucinäthylester $C_{13}H_{22}O_4N_2 = NC_4H_6(:O)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-chlorid und dl-Leucinäthylester in Chloroform (ABDERHALDEN, WURM, *H.* **82**, 165; A., SPINNER, *H.* **107**, 1). — Blättchen (aus Wasser). F: 147—148° (A., SP.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Essigester (A., SP.).

2. 5-Oxo-2.4.4-trimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2), 2.4.4-Trimethyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Mesitylsäure $C_8H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{——}CH_2\\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H\end{array}$.

Methylester $C_9H_{15}O_3N$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{——}CH_2\\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus Mesitylsäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (MILIKAN, *R.* **31**, 297). — Nadeln (aus Petroläther). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Wasser.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. Oxo-α-pyrrylessigsäure, α-Pyrroylameisensäure, α-Pyrrylglyoxylsäure $C_6H_5O_3N$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}CH\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CO_2H\end{array}$ (*S. 301*). *B.* Aus 2-Chloracetyl-pyrrol durch Oxydation mit siedender sodaalkalischer Permanganat-Lösung (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 261). Durch Oxydation von 2-Butyryl-pyrrol mit alkal. Permanganat-Lösung (O., *B.* **43**, 1017; *G.* **40** II, 361). Durch Oxydation von Di-α-pyrryl-diketon mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung (O., ANDÒ, *G.* **41** I, 254). — F: 115,5° (Zers.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_7H_7O_3N$.

1. ***β-Oxo-β-[α-pyrryl]-propionsäure, α-Pyrroylessigsäure*** $C_7H_7O_3N$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}CH\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Pyrrolmagnesiumbromid und Malonsäureäthylesterchlorid in Äther; man erhält die freie Säure aus dem Äthylester beim Behandeln mit Kalilauge (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 269). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 95° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin. — Spaltet beim Kochen der Lösungen Kohlendioxyd ab.

Äthylester $C_9H_{11}O_3N$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}CH\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* s. o. bei der Säure. — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 71° (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 268). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung.

2. ***[5-Oxo-3-methyl-Δ³-pyrrolinyliden-(2)]-essigsäure*** $C_7H_7O_3N$ = $\begin{array}{l}HC\text{===}C\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot C:CH\cdot CO_2H\end{array}$. Zur Konstitution vgl. RINKES, *R.* **49** [1930], 1002. — *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 3-Nitro-4-oxy-toluol mit konz. Schwefelsäure (SCHULTZ, LÖW, *B.* **43**, 1900; PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 165). — Nadeln (aus Wasser). F: 207° (Zers.) (P., G., W.), 206—207° (Zers.) (SCH., L.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, Eisessig und Äther, schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (SCH., L.). — Gibt mit Schwermetallsalzen Fällungen (P., G., W.). Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung (P., G., W.).

Methylester $C_8H_9O_3N$ = $\begin{array}{l}HC\text{===}C\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot C:CH\cdot CO_2\cdot CH_3\end{array}$. Blättchen (aus Toluol). F: 114°; Kp_{12}: ca. 150° (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 167).

3. ***4-Oxo-2.5-dimethyl-pyrrolenin-carbonsäure-(3)*** $C_7H_7O_3N$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}C\cdot CO_2H\\ CH_3\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3\end{array}$.

4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-pyrrolenin-carbonsäure-(3) bezw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] $C_{13}H_{13}O_5N_3S$ = $\begin{array}{l}HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CO_2H\\ CH_3\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{——}C\cdot CO_2H\\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) und p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **76**, 482). — Gelbbraune Nädelchen.

Äthylester $C_{15}H_{17}O_5N_3S$ = $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3$ bezw. $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **76**, 481). — Olivgrüne Nadeln. Löslich in verd. Natronlauge mit dunkelroter Farbe.

3. Oxo-carbonsäuren $C_8H_9O_3N$.

1. ***6-Oxo-2.4-dimethyl-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(5), α'-Oxo-N.α'-dihydro-α.γ-lutidin-β'-carbonsäure, 2.4-Dimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)*** $C_8H_9O_3N$ = $HO_2C\cdot C:C(CH_3)\cdot CH$ / OC—NH—$C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5), S. 550.

1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5) $C_9H_{11}O_3N$ = $HO_2C\cdot C:C(CH_3)\cdot CH$ / $OC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester beim Behandeln mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* **107**, 796). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Benzol, leichter löslich in Eisessig und heißem Alkohol. — Geht beim Erhitzen auf 270° in 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6) über. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung in der Wärme eine blaßrote Färbung.

2. ***4-Methyl-3-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)*** $C_8H_9O_3N$ = $CH_3\cdot C$——$C\cdot CO\cdot CH_3$ / $HC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Aminoaceton mit Acetylbrenztraubensäureäthylester in Natronlauge auf 40° (PILOTY, BLÖMER, *B.* **45**, 3752). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200°.

3. ***[4-Oxo-3.5-dimethyl-pyrroleninyl-(2)]-essigsäure*** $C_8H_9O_3N$ = $CH_3\cdot C$——CO / $HO_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3$.

{4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3.5-dimethyl-pyrroleninyl-(2)}-essigsäure bezw. **[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-{[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]-essigsäure}** $C_{14}H_{15}O_5N_3S$ = $CH_3\cdot C$——$C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ / $HO_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C$——$C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ / $HO_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Aus [3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-essigsäure und p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1924). — Braune Krystalle.

4. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{11}O_3N$.

1. ***β-[2-Oxo-4.5-dimethyl-pyrroleninyl-(3)]-propionsäure*** $C_9H_{11}O_3N$ = $CH_3\cdot C$═$C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot C:N\cdot CO$.

β-[2-Phenylhydrazono-4.5-dimethyl-pyrroleninyl-(3)]-propionsäure bezw. **β-[2-Benzolazo-4.5-dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure** $C_{15}H_{17}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C$═$C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot C:N\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure in Äther beim Schütteln mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung (PILOTY, *A.* **377**, 319). — $C_{15}H_{17}O_2N_3$ + HCl. Dunkelrote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 145—146° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig.

β-{2-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-4.5-dimethyl-pyrroleninyl-(3)}-propionsäure bezw. **[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-{β-[4.5-dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure}** $C_{15}H_{17}O_5N_3S$ = $CH_3\cdot C$═$C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot C:N\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ bezw. $CH_3\cdot C$——$C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure und p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1922). — Gelbrote Nadeln.

2. *β-[5-Oxo-2.4-dimethyl-pyrroleninyl-(3)]-propionsäure* $C_9H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{:}N\cdot CO \end{matrix}$.

β-{5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-pyrroleninyl-(3)}-propionsäure bezw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-{β-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure} $C_{15}H_{17}O_5N_3S$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{:}N\cdot C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{-\!-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \end{matrix}$. *B.* Aus β-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure und p-Diazobenzolsulfonsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* **45**, 1986). — Krystalle.

3. *β-[4-Oxo-3.5-dimethyl-pyrroleninyl-(2)]-propionsäure* $C_9H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}CO \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

β-{4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3.5-dimethyl-pyrroleninyl-(2)}-propionsäure bezw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-{β-[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]-propionsäure} $C_{15}H_{17}O_5N_3S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}C\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus β-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-propionsäure in Äther beim Schütteln mit p-Diazobenzolsulfonsäure-Lösung (H. FISCHER, RÖSE, *H.* **91**, 188; *B.* **45**, 1925). — Rot.

4. *2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(3)* $C_9H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Äthylester $C_{11}H_{15}O_3N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ *(S. 304).* Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 177; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 240.

5. *2.3-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(4)* $C_9H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C{-\!-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt 1-Acetyl-2.3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester in Benzol im Rohr auf 270—280° und verseift den entstandenen Ester mit methylalkoholischer Kalilauge (PILOTY, WILKE, BLÖMER, *A.* **407**, 14). — Blättchen (aus Alkohol). F: 277,5°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Wasser.

6. *3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)* $C_9H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C{-\!-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$.

Äthylester $C_{11}H_{15}O_3N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C{-\!-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ *(S. 304).* Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] **19**, 177; K., GOUNDER, *Bl.* [4] **19**, 240. Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 220° 2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] **21** II, 451).

7. *2.3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(5)* $C_9H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Amino-butanon-(2) mit Acetylbrenztraubensäureäthylester in verd. Natronlauge auf 40° (PILOTY, BLÖMER, *B.* **45**, 3750). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 204° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 215° 2.3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$.

2-Methyl-5-acetyl-pyridin-carbonsäure-(4) $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ROTHE, C. **1932** I, 2718. — *B.* Aus 6-Methyl-3-acetyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.4) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder besser beim Kochen mit Eisessig (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3048). — Krystalle (aus Eisessig oder Wasser). F: ca. 260° (Zers.).

CO_2H; $CH_3 \cdot CO$; N; CH_3

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N$.

1. [1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(8)]-glyoxylsäure („Trimethylenisatinsäure") $C_{11}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 1.7-Trimethylen-isatin (S. 408) beim Behandeln mit Kalilauge (MARTINET, *C. r.* **166**, 999; *A. ch.* [9] **11**, 127). — Die freie Säure ist unbeständig. — $KC_{11}H_{10}O_3N + H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Kupfersalz. Roter Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 155°. Unlöslich in Wasser. — $Pb(C_{11}H_{10}O_3N)_2$. Gelber Niederschlag. Schmilzt bei ca. 158° zu einer roten Flüssigkeit.

CH_2; CH_2; NH; CH_2; $HO_2C \cdot CO$

2. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{13}O_3N$.

1. *β-Oxo-α-äthyl-α'-phenyl-trimethylenimin-α-carbonsäure* $C_{12}H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} OC—C(C_2H_5)\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot HC—NH \end{matrix}$.

β-Oxo-α-äthyl-N.α'-diphenyl-trimethylenimin-α-carbonsäureäthylester $C_{20}H_{21}O_3N$ = $\begin{matrix} OC—C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot HC—N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Äthylketencarbonsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 255) in Petroläther und Benzalanilin in absol. Äther bei —20° (STAUDINGER, *B.* **50**, 1038). — Krystalle. F: ca. 66°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft und bei der Einw. von Wasser oder Alkohol. Beim Erhitzen im Vakuum auf 200° erhält man α'-Oxo-β-äthyl-N.α-diphenyl-trimethylenimin-β-carbonsäureäthylester (s. u.).

2. *α'-Oxo-β-äthyl-α-phenyl-trimethylenimin-β-carbonsäure* $C_{12}H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} OC—C(C_2H_5)\cdot CO_2H \\ HN—CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

α'-Oxo-β-äthyl-N.α-diphenyl-trimethylenimin-β-carbonsäureäthylester $C_{20}H_{21}O_3N$ = $\begin{matrix} OC—C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N—CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Oxo-α-äthyl-N.α'-diphenyl-trimethylenimin-α-carbonsäureäthylester beim Erhitzen im Vakuum auf 200° (STAUDINGER, *B.* **50**, 1039). Beim Erhitzen von Benzalanilin mit 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester auf 170—180° (ST.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 109—110°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge β-Anilino-α-äthyl-hydrozimtsäure.

3. *[6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(8)]-glyoxylsäure* $C_{12}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin bei der Einw. von Kalilauge (MARTINET, *C. r.* **166**, 999; *A. ch.* [9] **11**, 128). — Die freie Säure ist unbeständig. — $KC_{12}H_{12}O_3N + H_2O$. Gelbe Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{12}H_{12}O_3N)_2$. F: ca. 160°. Unlöslich in Wasser.

CH_3; CH_2; CH_2; NH; CH_2; $HO_2C \cdot CO$

3. [2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(8)]-glyoxylsäure $C_{13}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-isatin bei der Einw. von Kalilauge (MARTINET, *C. r.* **166**, 999; *A. ch.* [9] **11**, 129). — Die freie Säure ist unbeständig. — Kupfersalz. Rot. — Silbersalz. Gelblich. — Bariumsalz. Krystalle.

CH_3; CH_2; CH_2; NH; $CH\cdot CH_3$; $HO_2C \cdot CO$

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$.

1. **3-Oxo-indolenin-carbonsäure-(2)** $C_9H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel.

3-Oxo-indolenin-[carbonsäure-(2)-methylester]-1-oxyd, Isatogensäure-methylester $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4{<}{}^{CO}_{N(:O)}{>}C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren oder beim Erwärmen einer Lösung von 2-Nitro-phenylpropiolsäure-methylester in Pyridin (PFEIFFER, *A.* **411**, 99, 149). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 201°; leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol und Methanol (PF.). — Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure 1-Oxy-2-methoxy-3-oxo-indolin-carbonsäure-(2)-methylester (S. 608) (RUGGLI, *B.* **52**, 7; vgl. HELLER, BOESSNECK, *B.* **55** [1922], 475; R., BOLLIGER, LEONHARDT, *Helv.* **6** [1923], 598).

3-Oximino-indolenin-[carbonsäure-(2)-methylester]-1-oxyd, C-Oxim des Isatogensäure-methylesters $C_{10}H_8O_4N_2 = C_6H_4{<}{}^{C(:N\cdot OH)}_{N(:O)}{>}C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isatogensäure-methylester mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (PFEIFFER, *A.* **411**, 99, 150). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220—221° (Zers.). Leicht löslich in Pyridin, heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Chloroform. Die Lösung in wäßr. Ammoniak ist orange.

3-Oxo-indolenin-[carbonsäure-(2)-äthylester]-1-oxyd, Isatogensäure-äthylester $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4{<}{}^{CO}_{N(:O)}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 309)*. *B.* Aus 2-Nitro-phenylpropiolsäure-äthylester in Pyridin beim Aufbewahren oder beim Erwärmen (PF., *A.* **411**, 151, 152). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 112°.

6-Nitro-3-oxo-indolenin-[carbonsäure-(2)-methylester]-1-oxyd, Nitroisatogensäure-methylester $C_{10}H_6O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-phenylpropiolsäure-methylester mit Pyridin unter Kühlung (PF., *A.* **411**, 157). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Eisessig und Pyridin.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_7O_3N$.

1. ***2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3), Chinolon-(2)-carbonsäure-(3) (Carbostyril-carbonsäure-(3))*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3), S. 553.

1-Methoxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3), 1-Methoxy-carbostyril-carbonsäure-(3) $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4{<}{}^{CH{=}C\cdot CO_2H}_{N(O\cdot CH_3)\cdot CO}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Oxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) (S. 553) mit Dimethylsulfat in Soda-Lösung (HELLER, WUNDERLICH, *B.* **47**, 2892). — Nadeln. F: 202—203°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther. Die alkalische Lösung ist farblos. — Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

1-Acetoxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3), 1-Acetoxy-carbostyril-carbonsäure-(3) $C_{12}H_9O_5N = C_6H_4{<}{}^{CH{=}C\cdot CO_2H}_{N(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO}$. *B.* Aus 1-Oxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) und Essigsäureanhydrid (H., W., *B.* **47**, 2892). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

2. ***2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), Chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (Carbostyril-carbonsäure-(4))*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), S. 554.

1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4)-nitril, 1-Methyl-4-cyan-chinolon-(2), 1-Methyl-4-cyan-carbostyril $C_{11}H_8ON_2 = C_6H_4{<}{}^{C(CN){=}CH}_{N(CH_3)\cdot CO}$ *(S. 310)*. *B.* Beim Behandeln von Cinchoninsäurenitril-jodmethylat mit alkal. Ferricyanid-Lösung (KAUFMANN, WIDMER, *B.* **44**, 2061).

3. ***2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(6), Chinolon-(2)-carbonsäure-(6) (Carbostyril-carbonsäure-(6))*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(6), 1-Methyl-carbostyril-carbonsäure-(6) $C_{11}H_9O_3N = HO_2C \cdot C_6H_3 \lt \begin{matrix} CH{=\!=}CH \\ N(CH_3) \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-chinolon-(2)-aldehyd-(6) mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 33). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300°.

3. **α-Oxo-β-[2-methyl-indolyl-(3)]-propionsäure, [2-Methyl-indolyl-(3)]-brenztraubensäure** $C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

α-Benzimino-β-[2-methyl-indolyl-(3)]-propionsäure bezw. **α-Benzamino-β-[2-methyl-indolyl-(3)]-acrylsäure** $C_{19}H_{16}O_3N_2 = HNC_8H_4(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $HNC_8H_4(CH_3) \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-{[2-methyl-indolyl-(3)]-methylen}-oxazolon-(5) $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C{—}CH:C \cdot N:C \cdot C_6H_5 \\ HN{—}C \cdot CH_3 \quad OC{—}O \end{matrix}$ (Syst. No. 4555) mit 1%iger Natronlauge (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* **91**, 51; BARGER, EWINS, *Biochem. J.* **11**, 60). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 205° (Zers.) (EL., M.), 221—222° (B., Ew.). — Liefert beim Behandeln mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts 2-Methyl-tryptophan (S. 678) (EL., M.; B., Ew.).

4. **2-[4-Oxo-5.5-dimethyl-Δ^2-pyrrolinyl-(2)]-benzoesäure, 2.2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3)** $C_{13}H_{13}O_3N = \begin{matrix} HC{—}CO \\ HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) (GABRIEL, *B.* **44**, 72). — Prismen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 191° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und siedendem Wasser. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei längerem Kochen mit Mineralsäuren 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4) (S. 412). Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor in der Siedehitze 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) (S. 411), beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ein. — $AgC_{13}H_{12}O_3N$. Nadeln. — $C_{13}H_{13}O_3N + HBr + H_2O$. Gelbliche Prismen. F: 200° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert.

Methylester $C_{14}H_{15}O_3N = \begin{matrix} HC{—}CO \\ CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der Säure (s. o.) mit Chlorwasserstoff (GABRIEL, *B.* **44**, 79). — $C_{14}H_{15}O_3N + HCl$. Krystalle. F: 199—199,5° (Zers.). Liefert auf Zusatz von Soda-Lösung gelbliche, in verd. Salzsäure unlösliche Krystalle, die allmählich in 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4) übergehen.

4-Brom-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) $C_{13}H_{12}O_3NBr = \begin{matrix} BrC{—}CO \\ HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) und Brom in Eisessig (GABRIEL, *B.* **44**, 80). Aus 4-Nitroso-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) und Brom in Alkohol (G., *B.* **44**, 84). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 223°. Leicht löslich in Ammoniak und Soda-Lösung. — Geht beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Anilin auf 150° in 3-Brom-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4) (S. 413) über. Beim Erwärmen mit 20%iger Kalilauge entsteht 2.2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) (s. o.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° Gyrolon (Formel I; Syst. No. 3635); analog entsteht mit Methylamin Methyl-gyrolon (Formel II; Syst. No. 3593).

I. $C_6H_4 \lt \begin{matrix} HN \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \\ C{=\!=}C \\ C(OH){=\!=}N \end{matrix}$ II. $C_6H_4 \lt \begin{matrix} HN \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \\ C{=\!=}C \\ CO{—}N \cdot CH_3 \end{matrix}$

4-Nitroso-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) $C_{13}H_{12}O_4N_2 = \begin{matrix} ON \cdot C{—}CO \\ HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf 2.4-Oxo-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) in alkoholisch-essigsaurer Lösung (GABRIEL, *B.* **44**,

82). Aus 1.4-Dinitroso-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) durch Erwärmen mit Soda-Lösung (G., *B.* **44**, 82). — Himbeerfarbene Krystalle. F: 182° (Zers.). Unlöslich in Benzol und Chloroform, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton mit moosgrüner Farbe. Die Lösungen in Ammoniak, Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung sind himbeerrot und werden auf Zusatz von Essigsäure blaugrün. — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoff-Eisessig oder salzsaurer Zinnchlorür-Lösung Gyrolon (Formel I auf S. 577). — Färbt sich beim Erwärmen mit Phenol und konz. Schwefelsäure blaugrün. — $AgC_{13}H_{11}O_4N_2 + H_2O$. Bräunlichgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich zwischen 260° und 270°. — Hydrochlorid. Rötlichgelbe Krystalle. Wird durch Wasser hydrolysiert.

1.4-Dinitroso-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) $C_{13}H_{11}O_5N_3$ = ON·C———CO / $HO_2C·C_6H_4·\overset{\|}{C}·N(NO)·\overset{|}{C}(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Alkalinitrit auf 2.2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) oder auf 4-Nitroso-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) in verd. Salzsäure (GABRIEL, *B.* **44**, 81, 82). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 160° (Zers.). Schwer löslich in Essigester. — Geht beim Erwärmen mit Soda-Lösung in die vorangehende Verbindung über.

4-Nitro-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) $C_{13}H_{12}O_5N_2$ = $O_2N·C$———CO / $HO_2C·C_6H_4·\overset{\|}{C}·NH·\overset{|}{C}(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitroso-2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) mit Salpetersäure (D: 1,2) (G., *B.* **44**, 83). — Blättchen (aus Wasser). F: 262—264° (Zers.). Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge mit gelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion Gyrolon (Formel I auf S. 577). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 3-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4).

5. 2-[4-Oxo-5-methyl-5-äthyl-Δ^2-pyrrolinyl-(2)]-benzoesäure, 2-Methyl-2-äthyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) $C_{14}H_{15}O_3N$ = HC———CO / $HO_2C·C_6H_4·\overset{\|}{C}·NH·\overset{|}{C}(CH_3)·C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-5-äthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-alkylester mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) (PFAEHLER, *B.* **46**, 1715). — Prismen. F: 177° (Zers.). Löslich in Alkalilauge und Mineralsäuren. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 5-Methyl-5-äthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4). — Hydrobromid. Gelbliche Prismen. Wird leicht hydrolysiert.

6. 2-[4-Oxo-5.5-diäthyl-Δ^2-pyrrolinyl-(2)]-benzoesäure, 2.2-Diäthyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) $C_{15}H_{17}O_3N$ = HC———CO / $HO_2C·C_6H_4·\overset{\|}{C}·NH·\overset{|}{C}(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 5.5-Diäthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-alkylester mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) (PFAEHLER, *B.* **46**, 1709). — Krystalle. F: 184,5° bis 185° (Zers.). Leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen auf 200° oder bei längerem Kochen mit Mineralsäuren 5.5-Diäthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4). — $C_{15}H_{17}O_3N + HBr$. Gelbliche Krystalle. F: 214° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N$.

1. β-Oxo-β-[chinolyl-(4)]-propionsäure, [Chinolin-carboyl-(4)]-essigsäure, γ-Chinoloylessigsäure $C_{12}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Chinolin-Ring mit $CO·CH_2·CO_2H$ in 4-Stellung, N)

Äthylester $C_{14}H_{13}O_3N = NC_9H_6·CO·CH_2·CO_2·C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Cinchoninsäureäthylester mit Essigester und Natriumäthylat in Benzol auf dem Wasserbad (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1033; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 268830; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 980). — Gelbes Öl. — Zersetzt sich beim Destillieren unter vermindertem Druck (R., P.; Ch. Z. & Co., D. R. P. 268830). Das Hydrobromid gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform α-Brom-β-oxo-β-[chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester, beim Erwärmen mit Brom in 24%iger Bromwasserstoffsäure Brommethyl-[chinolyl-(4)]-keton (R., P., KINDLER, *B.* **50**, 152, 153). Beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad bildet sich Methyl-[chinolyl-(4)]-keton (R., P.; Ch. Z. & Co., D. R. P. 268830). Gibt beim Aufbewahren mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung im Rohr und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Schwefelsäure

Äthyl-[chinolyl-(4)]-keton (R., P., K.; vgl. a. Ch. Z. & Co., D. R. P. 280970; *C.* **1915** I, 28; *Frdl.* **12**, 736). — $C_{14}H_{13}O_3N$ + HBr. Gelbe Krystalle. F: 162° (Zers.) (R., P., K.). — $C_{14}H_{13}O_3N$ + H_2SO_4. Schwer löslich in Alkohol und in verd. Schwefelsäure (R., P.; Ch. Z. & Co., D. R. P. 268830).

α-Brom-β-oxo-β-[chinolyl-(4)]-propionsäure-äthylester, [Chinolin-carboyl-(4)]-bromessigsäure-äthylester $C_{14}H_{12}O_3NBr = NC_9H_6\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus dem Hydrobromid des β-Oxo-β-[chinolyl-(4)]-propionsäureäthylesters und Brom in Chloroform (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 152). — Krystalle, die sich schnell rot färben. F: 95—96°. Schwer löslich in Äther und Petroläther. — Hydrobromid. Gelb. F: 127—128°. — $2C_{14}H_{12}O_3NBr + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 122—123° (Zers.).

2. 2.3.4-Trimethyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol, 2-[3.4.5-Trimethyl-pyrroyl-(2)]-benzoesäure $C_{15}H_{15}O_3N = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 2.3.4-Trimethyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (H. FISCHER, KROLLPFEIFFER, *H.* **82**, 271; F., HAHN, *H.* **84**, 256). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 204° (Zers.) (F., K.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig-Jodwasserstoff 2.3.4-Trimethyl-pyrrol (F., H.). Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 230° bildet sich 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (F., H.).

3. 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol, 2-[3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrroyl-(2)]-benzoesäure $C_{16}H_{17}O_3N = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) mit Natronlauge (H. FISCHER, KROLLPFEIFFER, *H.* **82**, 269). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195° (Zers.).

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_3N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_9O_3N$.

1. ***3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(2), 3-Benzoyl-picolinsäure*** $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 318*). *B.* Zur Bildung aus Chinolinsäure-anhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. a. KIRPAL, *M.* **31**, 296. Beim Erwärmen von Chinolinsäure-α-methylester-β-chlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (K., *M.* **31**, 298). — F: 147°.

[Formel: Pyridinring (N) mit ·CO·C₆H₅ und ·CO₂H]

2. ***2-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Benzoyl-nicotinsäure*** $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Chinolinsäure-β-methylester-α-chlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KIRPAL, *M.* **31**, 297). — Krystalle (aus Wasser). F: 176°.

[Formel: Pyridinring (N) mit ·CO₂H und ·CO·C₆H₅]

2. 3-p-Toluyl-pyridin-carbonsäure-(2), 3-p-Toluyl-picolinsäure $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 320*). *B.* Zur Bildung aus Chinolinsäure-anhydrid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. a. HALLA, *M.* **32**, 748. Beim Erwärmen von Chinolinsäure-α-methylester-β-chlorid mit Toluol und Aluminiumchlorid (H., *M.* **32**, 749). — Nadeln (aus Wasser). F: 169°.

[Formel: Pyridinring (N) mit ·CO·C₆H₄·CH₃ und ·CO₂H]

3. 3-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-pyridin-carbonsäure-(2), 3-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-picolinsäure $C_{15}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinolinsäure-anhydrid und m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei Wasserbad-Temperatur (HALLA, *M.* **32**, 750). — Krystalle (aus Wasser). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Toluol und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen auf 150° 3-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-pyridin.

[Formel: Pyridinring (N) mit ·CO·C₆H₃(CH₃)₂ und ·CO₂H]

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N$.

1. Lactam der β-Amino-α.β-diphenyl-isobernsteinsäure $C_{16}H_{13}O_3N$ = $(HO_2C)(C_6H_5)\cdot C$—CO / $C_6H_5\cdot HC$—NH.

Lactam der β-Anilino-α.β-diphenyl-α-carbomethoxy-propionsäure $C_{23}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot(C_6H_5)C$—CO / $C_6H_5\cdot HC$—$N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylketencarbonsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 343) und Benzalanilin in absol. Äther (STAUDINGER, *B.* **50**, 1040). — Krystalle (aus Methanol). F: 158—159°. — Zersetzt sich beim Erhitzen.

2. 6-[2-Carboxy-benzoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3$ <CH_2—CH_2 / NH—CH_2>

1-Methyl-6-[2-carboxy-benzoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6-[2-Carboxy-benzoyl]-kairolin $C_{18}H_{17}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Kairolin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (G. COHN, *P. C. H.* **55**, 746). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 199—203°. Schmeckt zuerst bitter, dann stark süß. — Hydrochlorid. F: 173—176°.

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3N$.

1. 3-Oxo-2-phenyl-indolenin-carbonsäure-(6) $C_{15}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$HO_2C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$

3-Oxo-2-phenyl-indolenin-carbonsäure-(6)-1-oxyd, 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6) $C_{15}H_9O_4N = HO_2C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\\N(:O)\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Belichten von α-Chlor-2-nitro-stilben-carbonsäure-(4) in Pyridin-Lösung und Erhitzen des entstandenen Pyridinsalzes auf 80—100° (PFEIFFER, *A.* **411**, 97, 126). — Orangefarbenes Pulver. F: 231—233°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig. Löslich in warmem wäßrigem Ammoniak mit tiefgelber Farbe. — Verbindung mit Essigsäure $C_{15}H_9O_4N + C_2H_4O_2$. Orangerote Prismen. Verwittert an der Luft. — Verbindung mit Propionsäure $C_{15}H_9O_4N + C_3H_6O_2$. Orangerote Nadeln. Verwittert an der Luft. — Pyridinsalz $C_{15}H_9O_4N + C_5H_5N$. Orangerote Nadeln (aus Pyridin). F: 150—151°. Verliert bei 80—100° das Pyridin.

Methylester $C_{16}H_{11}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\\N(:O)\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6) mit Chlorwasserstoff unter Erwärmen (PF., *A.* **411**, 98, 122). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 132° bis 133°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig mit orangeroter Farbe.

Äthylester $C_{17}H_{13}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\\N(:O)\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Belichten einer Pyridin-Lösung von α.α'-Dichlor-2-nitro-dibenzyl-carbonsäure-(4)-äthylester (PF., *A.* **411**, 123) oder von α-Chlor-2-nitro-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester (PF., *B.* **45**, 1827). Aus 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6) oder ihrem Nitril beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung (PF., *A.* **411**, 98, 123). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol oder Pyridin). F: 138—139° (PF., *A.* **411**, 123). Leicht löslich in Benzol und Pyridin, löslich in Eisessig und heißem Alkohol; die Lösungen sind orange (PF., *B.* **45**, 1828).

Verbindung $C_{17}H_{13}O_4N$, vielleicht 1.2-Oxido-3-oxo-2-phenyl-indolin-carbonsäure-(6)-äthylester, s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (RUGGLI, BOLLIGER, LEONHARDT, *Helv.* **6** [1923], 598, 604). — *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6)-äthylester mit alkoh. Salzsäure im Rohr im Wasserbad (RUGGLI, *B.* **52**, 7). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103° (R., B., L.).

$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ (?), N und C über O verbrückt

2 - Phenyl - isatogen - [carbonsäure - (6) - äthylester] - oxim - (1) $C_{17}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(:N\cdot OH)}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Neben wenig 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6)-äthylester-oxim-(3) (?) beim Erhitzen von 2-Phenylisatogen-carbonsäure-(6)-äthylester mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (PFEIFFER, *A.* **411**, 79, 124). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 191° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther. Schwer löslich in wäßr. Ammoniak mit grüngelber Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig oder in alkoh. Salzsäure 2-Phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6)-äthylester (S. 558).

2-Phenyl-isatogen-[carbonsäure-(6)-äthylester]-[oxim-(1)-acetat] $C_{19}H_{16}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}{>}\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot C_6H_5}{N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-isatogen-[carbonsäure-(6)-äthylester]-oxim-(1) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (PF., *A.* **411**, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge.

3 - Oximino - 2 - phenyl - indolenin - [carbonsäure - (6) - äthylester] - 1 - oxyd (?), 2-Phenyl-isatogen-[carbonsäure-(6)-äthylester]-oxim-(3) (?) $C_{17}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{N(:O)}{>}C\cdot C_6H_5$ (?). *B.* s. bei 2-Phenyl-isatogen-[carbonsäure-(6)-äthylester]-oxim-(1), s. o. — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 238° (PF., *A.* **411**, 124).

3-Oxo-2-phenyl-indolenin-[carbonsäure-(6)-nitril]-1-oxyd, 2-Phenyl-6-cyan-isatogen $C_{15}H_8O_2N_2 = NC\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(:O)}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Belichten einer Lösung von α-Chlor-2-nitro-4-cyan-stilben in Pyridin (PF., *A.* **411**, 77, 116). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 227°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig und Pyridin mit orangeroter Farbe, schwer löslich in Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl (S. 558). — Verbindung mit 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl $C_{15}H_8O_2N_2 + C_{15}H_{10}ON_2$. *B.* Aus den Komponenten in warmem Eisessig (PF., *A.* **411**, 86, 121). Schwarze Nadeln. F: 185—186° (Zers.). Wird von Äther sofort in die Komponenten zerlegt.

2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(1) $C_{15}H_9O_2N_3 = NC\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(:N\cdot OH)}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(3) beim Erwärmen von 2-Phenyl-6-cyan-isatogen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (PF., *A.* **411**, 79, 80, 117). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 212—213°. Löslich in Äther, leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig. Schwer löslich in wäßrigem Ammoniak mit grüngelber Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl.

2 - Phenyl - 6 - cyan - isatogen - [oxim - (1) - acetat] $C_{17}H_{11}O_3N_3 = NC\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}{>}\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot C_6H_5}{N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(1) mit Essigsäureanhydrid (PF., *A.* **411**, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—151,5°. — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl.

3 - Oximino - 2 - phenyl - indolenin - [carbonsäure - (6) - nitril] - 1 - oxyd, 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(3) $C_{15}H_9O_2N_3 = NC\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{N(:O)}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* s. bei 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(1), s. o. — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol); F: 246°; leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Benzol; leicht löslich in Natronlauge und wäßr. Ammoniak mit orangeroter Farbe (PF., *A.* **411**, 80, 119).

2. 3 - Oxo - 2 - p - tolyl - indolenin - carbonsäure - (6)

$C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$HO_2C\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

3-Oxo-2-p-tolyl-indolenin-[carbonsäure-(6)-nitril]-1-oxyd, 2 - p - Tolyl - 6 - cyan-isatogen $C_{16}H_{10}O_2N_2 = NC\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(:O)}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Belichten eines Gemisches der höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden Form des 2-Nitro-4′-methyl-4-cyan-stilbendichlorids in Pyridin-Lösung (PFEIFFER, *A.* **411**, 143). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 249°. Leicht löslich in Benzol und Pyridin, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Äther.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{13}O_3N$.

1. ***4-Oxo-2.5-diphenyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3), 2.5-Diphenyl-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_{17}H_{13}O_3N$ = $HO_2C\cdot C$———CO / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \underset{|}{C}H\cdot C_6H_5$

Nitril, 2.5-Diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolon-(4) $C_{17}H_{12}ON_2$ = $NC\cdot C$———CO / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 4-Oxy-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol, S. 560.

2.5-Diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolon-(4)-oxim, 4-Oximino-2.5-diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolin $C_{17}H_{13}ON_3$ = $NC\cdot C$———$C:N\cdot OH$ / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 4-Hydroxylamino-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol, Syst. No. 3446.

2.5-Diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolon-(4)-phenylhydrazon $C_{23}H_{18}N_4$ = $NC\cdot C$———$C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 4-Phenylhydrazino-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol, Syst. No. 3447.

2. ***β-[3-Oxo-indolinyl-(2)]-zimtsäure*** $C_{17}H_{13}O_3N$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{NH}{>}CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure, S. 560.

β-[3-Phenylhydrazono-indolinyl-(2)]-zimtsäure $C_{23}H_{19}O_2N_3$ = $C_6H_4{<}^{NH}_{C}{>}CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$ (C: $N\cdot NH\cdot C_6H_5$) ist desmotrop mit β-[3-Phenylhydrazino-indolyl-(2)]-zimtsäure, Syst. No. 3447.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{15}O_3N$.

1. ***5-Oxo-4-phenyl-2-p-tolyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3), 4-Phenyl-2-p-tolyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)*** $C_{18}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5\cdot HC$———$C\cdot CO_2H$ / $O\underset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

Nitril, 4-Phenyl-2-p-tolyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolon-(5) $C_{18}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot HC$———$C\cdot CN$ / $O\underset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-Imino-β-p-tolyl-propionsäurenitril mit Mandelsäure in Alkohol im Rohr auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 32, 47). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 150°; F: 200°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 4-Phenyl-2-p-tolyl-Δ^2-pyrrolon-(5). — Pikrat $C_{18}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Ockergelb. Schwer löslich.

2. ***3-Oxo-2-[4-isopropyl-phenyl]-indolenin-carbonsäure-(6)*** $C_{18}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. [Formel: $HO_2C\cdot$ Benzolring —— CO, $N{=}C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$]

3-Oxo-2-[4-isopropyl-phenyl]-indolenin-[carbonsäure-(6)-nitril]-1-oxyd, 2-[4-Isopropyl-phenyl]-6-cyan-isatogen $C_{18}H_{14}O_2N_2$ = $NC\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{N(:O)}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von 2-Nitro-4′-isopropyl-4-cyan-stilben in Schwefelkohlenstoff und Belichten des Reaktionsprodukts in Pyridin-Lösung (PFEIFFER, *B.* **51**, 559, 566). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 220°.

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3N$.

1. **3.4(CO)-Benzoylen-indol-carbonsäure-(2)** $C_{16}H_9O_3N$, Formel I.

I. $HO_2C \cdot C \cdots NH$ … O   II. $HO_2C \cdot C \cdots N \cdot C_6H_5$ … O

1-Phenyl-3.4(CO)-benzoylen-indol-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{13}O_3N$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von [Phenyl-anthrachinonyl-(1)-amino]-essigsäureäthylester mit Kaliumhydroxyd in Xylol im Autoklaven auf 150° (Höchster Farbw., D.R.P. 280190; *C.* **1914** II, 1335; *Frdl.* **12**, 422). — Gelbe Blättchen (aus Pyridin). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz; die Lösung in verd. Soda-Lösung ist gelb und fluoresciert gelbgrün; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot (H. F., D.R.P. 280190). — Gibt bei der Einw. von Chlorsulfonsäure bei 0° 1.2(CO);3.4(CO)-Dibenzoylen-indol (S. 430) (H. F., D.R.P. 284208; *C.* **1915** I, 1349; *Frdl.* **12**, 423). — Färbt Wolle und Seide aus essigsaurem Bad gelb (H. F., D.R.P. 280190).

2. **2-[α-Carboxy-phenylacetyl]-chinolin, [α-Carboxy-benzyl]-[chinolyl-(2)]-keton** $C_{18}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$C_9H_6N \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$

2-[α-Cyan-phenylacetyl]-chinolin, [α-Cyan-benzyl]-[chinolyl-(2)]-keton $C_{18}H_{12}ON_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Chinaldinsäure-äthylester mit der Mononatriumverbindung des Benzylcyanids in Äther (Kaufmann, Dändliker, Burkhardt, *B.* **46**, 2931, 2933). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120—121°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure auf 120—130° Benzyl-chinolyl-(2)-keton.

l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_3N$.

3′-Oxo-[indeno-1′.2′:2.3-chinolin]-carbonsäure-(4), 2.3(CO)-Benzoylen-cinchoninsäure $C_{17}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Indandion-(1.3) mit Isatin in Natronlauge (Noelting, Herzbaum, *B.* **44**, 2587). — Nadeln (aus Xylol). F: ca. 340°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 350° 2.3(CO)-Benzoylen-chinolin.

m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_3N$.

3-[2-Carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{20}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

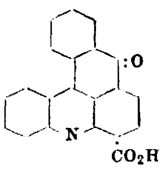
$C_{12}H_8N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (NH)

9-Methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{21}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot NC_{12}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-carbazol mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Benzol (Ehrenreich, *M.* **32**, 1105). — Krystalle (aus Alkohol). F: 232°. Löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und wird auf Zusatz von konz. Salpetersäure grün. — Verhalten gegen Thionylchlorid und gegen siedende Jodwasserstoffsäure: E. — $AgC_{21}H_{14}O_3N$. Amorph.

Methylester $C_{22}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot NC_{12}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid bei Zimmertemperatur (E., *M.* **32**, 1110). Bei aufeinanderfolgendem Erwärmen der Säure mit Phosphortrichlorid und Methanol (E.). — Prismen (aus Methanol oder Alkohol). F: 146°.

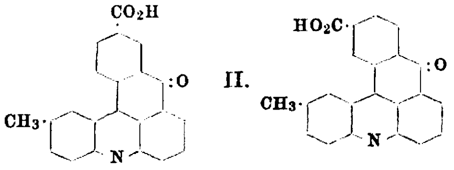
9-Äthyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{22}H_{17}O_3N = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthyl-carbazol mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Benzol (Copisarow, Weizmann, *Soc.* **107**, 885). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°. Löslich in Benzol. — $AgC_{22}H_{16}O_3N$.

n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-31}O_3N$.



1. 1(CO).9 - Benzoylen - acridin - carbonsäure - (4), Cöramidonin - carbonsäure - (2) $C_{21}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.4-Phthalyl-acridon beim Erhitzen von 1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 78%iger Schwefelsäure auf 90—100° (BAYER & Co., D.R.P. 262469; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 688). — Schwer löslich in Nitrobenzol und Pyridin mit bräunlicher, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Verwendung zur Herstellung orangeroter bis braunroter Küpenfarbstoffe: B. & Co.

7 - Chlor - 1 (CO).9 - benzoylen - acridin - carbonsäure - (4), 14 - Chlor - cöramidonin - carbonsäure - (2) $C_{21}H_{10}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 7-Chlor-3.4-phthalyl-acridon beim Erwärmen von 1-[4-Chlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (B. & Co., D.R.P. 262469; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 688). — Orangefarbene Flocken. Die Lösung in Nitrobenzol ist orange, die Lösung in konz. Schwefelsäure rotbraun.



2. 14-Methyl-cöramidonin-carbonsäure-(6 oder 7) $C_{22}H_{13}O_3N$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von 5(oder 8)-p-Toluidino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 78%iger Schwefelsäure auf 120—130° (BAYER & Co., D.R.P. 262469; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 688). — Orangefarbene Flocken. Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und Pyridin mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_7O_4N$.

1. *2.4-Dioxo-piperidin-carbonsäure-(3)* $C_6H_7O_4N = \begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$.

1-Methyl-2.4-dioxo-piperidin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-2.4-dioxo-3-cyan-piperidin, Dihydroricininsäure $C_7H_8O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C—CO—CH\cdot CN \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von Ricininsäure (S. 587) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (BÖTTCHER, *B.* **51**, 680). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 245°, bei langsamem bei 255°. Ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln leichter löslich als Ricininsäure. — Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Methyljodid in Chloroform Dihydroricinin (S. 606). — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $AgC_7H_7O_2N_2$. Nadeln. Schmilzt unscharf bei 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Ist sehr lichtempfindlich.

2. *[2.5-Dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, Tricarballylsäure-α.β-imid* $C_6H_7O_4N = \begin{matrix} H_2C——CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Oxo-5-imino-3-cyan-pyrrolidin-essigsäure-(3)-nitril beim Kochen mit einem Überschuß von Kalilauge, Ansäuern der Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 180° (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 1688). — Prismen (aus Benzol). F: 127—128°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Tricarballylsäure.

3. *4.5-Dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)* $C_6H_7O_4N = \begin{matrix} OC——CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

Amid $C_6H_8O_3N_2 = \begin{array}{l}OC\text{——}CH_2\\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf α-Chlor-α'-oxo-α-methyl-glutarsäure-diäthylester(?) (Ergw. Bd. III/IV, S. 280) (GAULT, *C. r.* **157**, 136). — F: 245° (Zers.).

2. 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4) $C_7H_9O_4N = \begin{array}{l}HO_2C\cdot HC\text{——}CO\\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Acetyl-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{10}H_{13}O_5N = \begin{array}{l}CH_3\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CO\\ OC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Behandlung von α-Acetamino-isobuttersäure mit Phosphorpentachlorid und Umsetzung des entstandenen α-Acetamino-isobutyrylchlorids mit Natrium-malonsäuredimethylester in Äther (DE WYL, Dissert. [Bonn 1913], S. 51). — Krystalle (aus Benzol). F: 144—145°. Leicht löslich in Essigester und Alkohol, unlöslich in Petroläther. Neutralisiert 1 Mol Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit 3 Mol 2 n-Natronlauge 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin (S. 332). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braunrote Färbung.

1-Benzoyl-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{15}H_{15}O_5N = \begin{array}{l}CH_3\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CO\\ OC\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Aus α-Benzamino-isobutyrylchlorid durch Einw. von Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol (GABRIEL, *B.* **46**, 1352). — Tafeln und Prismen (aus Methanol). F: 154—155°. Die Lösung in Wasser reagiert sauer und schmeckt bitter. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Methyl-[α-benzamino-isopropyl]-keton und Methyl-[α-amino-isopropyl]-keton. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Benzoesäure, Kohlendioxyd, Methyljodid und Methyl-[α-amino-isopropyl]-keton gespalten. — Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine orangerote Färbung. — $Cu(C_{15}H_{14}O_5N)_2$. Hellgrünes Krystallpulver.

1-Benzoyl-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{16}H_{17}O_5N = \begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CO\\ OC\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (G., *B.* **46**, 1354). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°.

1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{16}H_{15}O_7N = \begin{array}{l}CH_3\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CO\\ OC\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Aus [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (G., *B.* **47**, 3034). — Krystallpulver. F: 175°. Löslich in Wasser. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Gibt beim Kochen mit Wasser Phthalsäure und 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{17}H_{17}O_7N = \begin{array}{l}CH_3\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CO\\ OC\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung in Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (G., *B.* **47**, 3035). Aus dem durch Erwärmen von α-[2-Carbomethoxy-benzamino]-isobuttersäure mit Thionylchlorid erhaltenen Säurechlorid bei der Umsetzung mit Natrium-malonsäuredimethylester in Methanol (G., *B.* **46**, 1338). Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natriummethylat auf [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester in Methanol (G., *B.* **46**, 1336). — Säulen (aus Aceton). F: 155°; leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester; ist in Vakuum unzersetzt destillierbar (G., *B.* **46**, 1337). — Gibt beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure auf 100° 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin (G., *B.* **46**, 1337). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Methyl-[α-amino-isopropyl]-keton (G., *B.* **46**, 1338). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine orangerote Färbung (G., *B.* **46**, 1337). — $NaC_{17}H_{16}O_7N$. Pulver. Löslich in kaltem Wasser (G., *B.* **46**, 1337). — $AgC_{17}H_{16}O_7N$. Prismen (G., *B.* **46**, 1337).

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{18}H_{19}O_7N = \begin{array}{l}CH_3\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CO\\ OC\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natriumäthylat auf [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester in Alkohol (G., *B.* **46**, 1339). — Pulver. F: 99°. Löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure auf 100° 1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-

pyrrolidin. — $NaC_{18}H_{18}O_7N$. Prismen (aus Wasser). — $Cu(C_{18}H_{18}O_7N)_2$. Grünlichblaues Krystallpulver.

1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{17}H_{17}O_7N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC$——CO / $OC\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (G., *B.* **47**, 3035). — Krystallpulver. F: 151°. — Gibt beim Kochen mit Wasser Phthalsäure und 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{18}H_{19}O_7N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC$——CO / $OC\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester bei der Einw. von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung oder aus dessen Natriumsalz bei der Einw. von Methanol (G., *B.* **46**, 1332). — Nadeln (aus Aceton). F: 133—134°. Leicht löslich in Methanol und Essigester. Löst sich leicht in Alkalilaugen, Soda-Lösung und Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin. — $NaC_{18}H_{18}O_7N$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{18}H_{18}O_7N)_2$. Hellblaue Krystalle. — $AgC_{18}H_{18}O_7N$. Krystalle.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{19}H_{21}O_7N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC$——CO / $OC\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung oder aus dessen Natriumsalz bei der Einw. von Alkohol (G., *B.* **46**, 1327). — Prismen. F: 81°. Löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure 1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin. — Gibt mit Eisenchlorid eine orangerote Färbung. — $NaC_{19}H_{20}O_7N$. Krystallpulver (aus Alkohol + Aceton + Äther). Löslich in Wasser.

3. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{11}O_4N$.

1. *[2.6-Dioxo-4-methyl-piperidyl-(4)]-essigsäure* $C_8H_{11}O_4N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2$ / OC——NH——CO.

[1-Phenyl-2.6-dioxo-4-methyl-piperidyl-(4)]-essigsäure-anilid, Äthan-α.α.α-triessigsäure-anilid-anil $C_{20}H_{20}O_3N_2$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$ / OC——$N(C_6H_5)$——CO. *B.* Neben Äthan-α.α.α-triessigsäure-trianilid beim Erhitzen von 1 Mol Äthan-α.α.α-triessigsäure mit 3 Mol Anilin auf 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1584). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 220°. Unlöslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol.

2. *2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-carbonsäure-(3)* $C_8H_{11}O_4N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H$ / OC—NH—CO.

Nitril, 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin $C_8H_{10}O_2N_2$ = $H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CN$ / OC—NH—CO. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-nitril-(3) auf den Schmelzpunkt (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 432). Aus 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure (TH., TH., *Soc.* **99**, 433). — Nadeln (aus Wasser). F: 200°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge β.β-Dimethyl-glutarsäure-imid.

3. *3.5-Dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)* $C_8H_{11}O_4N$ = $HO_2C\cdot HC$——CO / $OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen.

1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{17}H_{17}O_7N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot HC$——CO / $OC\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 0° (GABRIEL, *B.* **47**, 3039). — Nadeln (aus Essigester). F: 147—148°.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{18}H_{19}O_7N$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot HC$———CO / $OC \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung (PFAEHLER, *B.* **46**, 1713). — Prismen (aus Methanol). F: 146—147°. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{19}H_{21}O_7N$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot HC$———CO / $OC \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung (PF., *B.* **46**, 1713). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{19}H_{21}O_7N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC$———CO / $OC \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-diäthylester bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung (PF., *B.* **46**, 1712). — Prismen (aus Methanol). F: 139—140°. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{20}H_{23}O_7N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC$———CO / $OC \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-diäthylester bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung oder beim Behandeln seines Natriumsalzes mit Alkohol (PF., *B.* **46**, 1711). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. — Gibt beim Erwärmen mit sehr verd. Salzsäure 1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin.

4. **3.5-Dioxo-2.2-diäthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)** $C_9H_{13}O_4N$ = $HO_2C \cdot HC$———CO / $OC \cdot NH \cdot C(C_2H_5)_2$.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-diäthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{21}H_{25}O_7N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC$———CO / $OC \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf [Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-diäthylester (PFAEHLER, *B.* **46**, 1706). — Krystallinisch.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_4N$.

1. *2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)* $C_6H_5O_4N$ = $HC \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2H$ / $HC \cdot NH \cdot CO$.

1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-2.4-dioxo-3-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, Ricininsäure $C_7H_6O_2N_2$ = HC—CO—$CH \cdot CN$ / $HC \cdot N(CH_3) \cdot CO$ bezw. desmotrope Formen (*S. 330*). *B.* Beim Kochen von Ricinin mit 5%iger Kaliumcarbonat-Lösung (BÖTTCHER, *B.* **51**, 679). — Krystalle (aus Wasser). F: 296—298° (Zers.) (B.), 292° (WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, *Ar.* **255**, 521). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (B.). — Wird durch Chromschwefelsäure in siedender wäßriger Lösung unter Bildung von Kohlendioxyd, Oxalsäure, Methylamin und Blausäure oxydiert (B.). Liefert bei der Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in salzsaurer Lösung etwas Methylamin (WI., K., WEI., *Ar.* **255**, 528). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung Dihydroricininsäure (S. 584) (B.). Bei der Einw. von Kaliumhypobromit entsteht neben Bromoform eine bei 256—257° schmelzende Verbindung (B.). Wird beim Kochen mit 57%iger Schwefelsäure unter Bildung von 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, Ammoniak und Kohlendioxyd zersetzt (WI., K., WEI.). Bei 30-stdg. Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure auf 100° erhält man eine bei 216° unter

Zersetzung schmelzende Säure, die beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin gibt (B.). Zersetzung in 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, Ammoniak und Kohlendioxyd erfolgt auch beim Kochen von Ricininsäure mit Barytwasser oder Kalilauge; im letzten Fall entsteht außerdem noch Methylamin (B.). Beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid in Chloroform entsteht Ricinin (B.). Einw. von Methyljodid auf das Kaliumsalz oder Silbersalz im Rohr bei 150—160°: Wi., K., Wei. — $AgC_7H_5O_2N_2$. Lichtempfindliches Krystallpulver (B.). Schwer löslich in Wasser. — $AgC_7H_5O_2N_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (Wi., K., Wei.). — $Ba(C_7H_5O_2N_2)_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol + Äther) (Wi., K., Wei.).

2. ***4.5 - Dioxo - 2 - methyl - Δ^2 - pyrrolin - carbonsäure - (3)*** $C_6H_5O_4N$ = OC——C·CO_2H / OC·NH·C·CH_3 bezw. desmotrope Formen.

4-Oxo-5-oximino-2-methyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_8H_{10}O_4N_2$ = OC——C·CO_2·C_2H_5 / HO·N:C·NH·C·CH_3.

a) Gelbe Form, α-Form. *B.* Aus 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (Benary, Silbermann, *B.* **46**, 1370). — Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 175°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser. Löst sich leicht in Soda-Lösung und Ammoniak. — Wird bei längerem Kochen mit Wasser oder Salzsäure zersetzt. Geht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure in die grüne Form über. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 4-Oxo-5-nitrimino-2-methyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylester. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine gelbgrüne Färbung.

b) Grüne Form, β-Form. *B.* Aus der gelben Form (s. o.) bei der Einw. von alkoh. Salzsäure (B., S., *B.* **46**, 1370). — Olivgrüne Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Reagiert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung wie die gelbe Form.

4-Oxo-5-nitrimino-2-methyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_8H_9O_5N_3$ = OC——C·CO_2·C_2H_5 / O_2N·N:C·NH·C·CH_3. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester oder auf die beiden Formen des 4-Oxo-5-oximino-2-methyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylesters in Eisessig (B., S., *B.* **46**, 1371). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Verpufft zwischen 201° und 214°. Schwer löslich in Wasser, mäßig in Alkohol und Eisessig. Leicht löslich in verd. Alkalilauge, Soda-Lösung und Ammoniak. — $C_8H_9O_5N_3 + NH_3$. Brauner Niederschlag.

4 - Oxo - 5 - oximino - 1.2 - dimethyl - Δ^2 - pyrrolin - carbonsäure - (3) $C_7H_8O_4N_2$ = OC——C·CO_2H / HO·N:C·N(CH_3)·C·CH_3. *B.* Aus dem zugehörigen Äthylester (s. u.) bei der Einw. von 10%iger Natronlauge (B., S., *B.* **46**, 1373). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 154° bis 155°.

4 - Oxo - 5 - oximino - 1.2 - dimethyl - Δ^2 - pyrrolin - carbonsäure - (3) - äthylester $C_9H_{12}O_4N_2$ = OC——C·CO_2·C_2H_5 / HO·N:C·N(CH_3)·C·CH_3. *B.* Aus dem bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf β-Methylamino-α-chloracetyl-crotonsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 339) entstehenden, nicht rein erhaltenen 4-Oxy-1.2-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (B., S., *B.* **46**, 1373). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 162,5°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser. — Wird beim Erwärmen mit wäßriger oder alkoholischer Salzsäure zersetzt. Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in Eisessig die folgende Verbindung.

4 - Oxo - 5 - nitrimino - 1.2 - dimethyl - Δ^2 - pyrrolin - carbonsäure - (3) - äthylester $C_9H_{11}O_5N_3$ = OC——C·CO_2·C_2H_5 / O_2N·N:C·N(CH_3)·C·CH_3. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 4-Oxo-5-oximino-1.2-dimethyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylester in Eisessig (B., S., *B.* **46**, 1373). — Orangefarbene Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser. Löslich in Soda-Lösung und Ammoniak. — Gibt bei der Einw. von 5%iger Natronlauge Acetonoxalsäurenitramid (Ergw. Bd. III/IV, S. 261). — $C_9H_{11}O_5N_3 + NH_3$. Brauner Niederschlag.

2. β-[2.5-Dioxo-4-methyl-pyrrolinyl-(3)]-propionsäure, γ-Amylen-α.γ.δ-tricarbonsäure-γ.δ-imid, Imid der dreibasischen Hämatinsäure, Biliverdinsäure, zweibasische Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot CO$ *(S. 333)*. *B.* Aus dem zugehörigen Methylester (s. u.) beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Küster, Greiner, *B.* **45**, 2504). Aus dem höherschmelzenden Monoxim (s. u.) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (Piloty, Quitmann, *B.* **42**, 4700); ebenso aus dem niedrigerschmelzenden Monoxim (s. u.) (P., Thannhauser, *A.* **390**, 208). Bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (S. **499**) (P., *A.* **366**, 264; P., Quitmann, *B.* **42**, 4700; P., Stock, Dormann, *A.* **406**, 369), auf β-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (P., St., D., *A.* **406**, 372) oder auf β-[4-Methyl-2-äthyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (P., St., D., *A.* **406**, 373). Bei der Oxydation von β-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure mit Bleidioxyd (H. Fischer, Bartholomäus, *B.* **45**, 1985). Bei der Oxydation verschiedener Chlorophyll-Abkömmlinge (Phylloporphyrin, Pyrroporphyrin, Rhodophyllin, Rhodoporphyrin, Phytochlorin) mit Bleidioxyd oder Chromtrioxyd in kalter Schwefelsäure, Chromtrioxyd in heißem Eisessig oder Caroscher Säure (Willstätter, Asahina, *A.* **373**, 231, 234, 238). Bei der Oxydation von Hämin mit Bleidioxyd in kalter schwefelsaurer Lösung sowie mit Chromschwefelsäure (W., A., *A.* **373**, 233, 237). Aus Hämin beim Erhitzen mit Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf 190° oder beim Hydrieren in verd. Natronlauge in Gegenwart von kolloidem Palladium und Oxydieren der entstandenen Produkte mit Bleidioxyd in Schwefelsäure (F., Röse, *H.* **87**, 44; F., Hahn, *H.* **91**, 181). Bei der Oxydation von Mesoporphyrin mit Chromschwefelsäure (Küster, *B.* **45**, 1945; *H.* **82**, 470) oder Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure (F., Meyer-Betz, *H.* **82**, 104), von Porphyrinogen mit Bleidioxyd in Schwefelsäure (F., B., *B.* **46**, 514), von Phonoporphyrin mit Chromschwefelsäure (P., Fink, *B.* **46**, 2026). Aus den bei der Reduktion von Hämatoporphyrin mit Zinkstaub und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhaltenen Zinksalzen durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (P., Thannhauser, *A.* **390**, 209). Bei der Oxydation von Bilirubin, Hemibilirubin und der neben Hemibilirubin bei der Reduktion des Bilirubins entstehenden Verbindung $C_{16}H_{20}O_3N_2$ mit Bleidioxyd in Schwefelsäure (F., *H.* **73**, 225; F., Meyer, *H.* **75**, 348, 349) sowie von Bilirubinsäure mit Bleidioxyd in Schwefelsäure oder mit Chromschwefelsäure (F., R., *B.* **45**, 1583). Bei der Oxydation von Koproporphyrinmethylester mit Bleidioxyd in Schwefelsäure oder mit Chromschwefelsäure (F., *H.* **98**, 20). Bei der Vakuumdestillation der aus Uroporphyrin bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure gewonnenen Säure $C_9H_9O_6N$ (F., *H.* **98**, 83).

Höherschmelzendes Monoxim $C_8H_{10}O_4N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot C{:}N\cdot OH$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3$ / $HO\cdot N{:}C\cdot NH\cdot CO$. *B.* Aus β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure bei der Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (Piloty, *A.* **366**, 263; P., Quitmann, *B.* **42**, 4700; P., Dormann, *A.* **388**, 324; P., Stock, Dormann, *A.* **406**, 369), ebenso aus β-[2.4.5-Trimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (H. Fischer, Röse, *H.* **89**, 264). Aus Bilirubin durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und folgende Behandlung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (F., R., *H.* **82**, 402). Bei Behandlung von Bilirubinsäure, Hemibilirubin und der neben Hemibilirubin bei der Reduktion des Bilirubins entstehenden Verbindung $C_{16}H_{20}O_3N_2$ mit Natriumnitrit in Schwefelsäure (F., *H.* **73**, 211, 224; F., R., *H.* **82**, 402, 403; *B.* **45**, 3278, 3279). — Blättchen (aus Wasser). F: 246° (Zers.) (P., D.; P., St., D.), 236° (F., R., *B.* **45**, 3278). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (P., *A.* **366**, 263).

Niedrigerschmelzendes Monoxim $C_8H_{10}O_4N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3$ / $HO\cdot N{:}C\cdot NH\cdot CO$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot C{:}N\cdot OH$. *B.* Aus β-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure bei der Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (Piloty, Thannhauser, *A.* **390**, 207; H. Fischer, Bartholomäus, *B.* **45**, 1986; F., Röse, *B.* **47**, 794; P., Stock, Dormann, *A.* **406**, 372). Aus β-[4-Methyl-2-äthyl-pyrryl-(3)]-propionsäure beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (P., D., *A.* **388**, 325; *B.* **46**, 1004; P., St., D., *A.* **406**, 373). — Blättchen (aus Wasser). F: 210° (Zers.) (P., Th.), 215° (F.), 219° (F., R., *B.* **47**, 794).

Methylester $C_9H_{11}O_4N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot CO$ *(S. 333)*. *B.* Bei der Oxydation von Dimethylhämin mit Chromsäureanhydrid in Essigsäure (Küster, Greiner, *B.* **45**, 2503).

3. [2-Methyl-2-äthyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)]-1.3-imid $C_9H_{11}O_4N = (C_2H_5)(CH_3)C\langle\begin{smallmatrix}C(CO_2H)\cdot CO\\ CH\text{———}CO\end{smallmatrix}\rangle NH$.

[2-Methyl-2-äthyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)-amid-(1)]-1.3-imid $C_9H_{12}O_3N_2 = (C_2H_5)(CH_3)C\langle\begin{smallmatrix}C(CO\cdot NH_2)\cdot CO\\ CH\text{————}CO\end{smallmatrix}\rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen der niedrigerschmelzenden Form des [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-amid-(1)]-1.2-imids auf 165—170° (GHIGLIENO, *C.* **1910** II, 807). — Krystalle (aus Wasser). F: 141° bis 143°. Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther. — $AgC_9H_{11}O_3N_2$. Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_4N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{11}O_4N$.

1. *α.γ-Dioxo-γ-[4.5-dimethyl-pyrryl-(3)]-buttersäure, [4.5-Dimethyl-pyrroyl-(3)]-brenztraubensäure* $C_{10}H_{11}O_4N = \begin{smallmatrix}HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{smallmatrix}$.

[4.5-Dimethyl-pyrroyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_4N = \begin{smallmatrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol und Oxalsäurediäthylester mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (PILOTY, WILL, *B.* **46**, 2611). — Prismen (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure einen roten Farbstoff.

2. *α.γ-Dioxo-γ-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-buttersäure, [2.4-Dimethyl-pyrroyl-(3)]-brenztraubensäure* $C_{10}H_{11}O_4N = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) bei der Einw. von verd. Kalilauge bei Zimmertemperatur (PILOTY, WILL, *B.* **46**, 2609). — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). Verkohlt bei ca. 174°, ohne zu schmelzen.

[2.4-Dimethyl-pyrroyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_4N = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und Oxalsäurediäthylester mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (P., W., *B.* **46**, 2609). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 179,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Löst sich leicht in Alkalilaugen. — Wird beim Kochen mit verd. Alkalilaugen in Oxalsäure und 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol zerlegt. Gibt bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure eine Verbindung $(C_{12}H_{15}O_4N)_x$ (?) (s. u.). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat erhält man 5(bezw. 3)-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)-hydrazid, bei der Einw. von Phenylhydrazin ein Monophenylhydrazon (s. u.).

Verbindung $(C_{12}H_{15}O_4N)_x$ (?). *B.* Bei kurzem Kochen von [2.4-Dimethyl-pyrroyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester mit konz. Salzsäure (P., W., *B.* **46**, 2610). — Schwarzgrünes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und Wasser. Löslich in Alkalien mit roter Farbe.

[2.4-Dimethyl-pyrroyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester-monophenylhydrazon $C_{18}H_{21}O_3N_3 = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot C\text{———}C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ oder $\begin{smallmatrix}CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erwärmen von [2.4-Dimethyl-pyrroyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester mit Phenylhydrazin (P., W., *B.* **46**, 2610). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Wasser.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

1. 2.3-Dioxo-indolin-carbonsäure-(7) bezw. **2-Oxy-3-oxo-indolenin-carbonsäure-(7)** $C_9H_5O_4N$, Formel I bezw. II, **Isatin-carbonsäure-(7).** *B.* Beim Erwärmen von 2-Oximinoacetamino-benzoesäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 546) mit konz. Schwefelsäure auf 85—100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 241; GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; *C.* **1920** IV, 223; *Frdl.* **13**, 450). — Braungelb. F: 235°.

2. 4.5-Dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_9O_4N$ = OC——CH·CO_2H / OC·NH·CH·C_6H_5 bezw. desmotrope Formen.

4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{17}O_4N$ = OC——CH·CO_2·C_2H_5 / OC·N(C_6H_5)·CH·C_6H_5 *(S. 337).* Liefert bei der Reduktion mit Zinkpulver in Essigsäure eine Verbindung $C_{19}H_{19}O_4N$ oder $C_{19}H_{21}O_4N$ (bitter schmeckende, rosa Krystalle; schmilzt bei 170—180°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser; löst sich in warmer Alkalilauge) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 289247; *C.* **1916** I, 195; *Frdl.* **12**, 795).

5-Oxo-4-imino-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{18}O_3N_2$ = HN:C——CH·CO_2·C_2H_5 / OC·N(C_6H_5)·CH·C_6H_5. *B.* Aus 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290531; *C.* **1916** I, 535; *Frdl.* **12**, 796). — Krystalle. F: 160—162°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser; unlöslich in Alkalilauge.

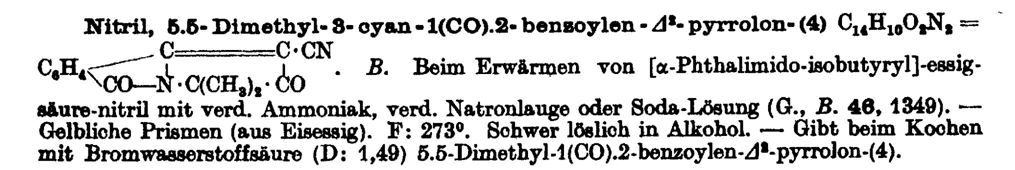
e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$.

1. 4-Oxo-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3), 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{11}O_4N$, s. obenstehende Formel.

Methylester $C_{15}H_{13}O_4N$ = C_6H_4<C===C·CO_2·CH_3 / CO—N·C(CH_3)$_2$·CO>. *B.* Beim Kochen von [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester (S. 381) mit Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol (GABRIEL, *B.* **46**, 1340). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

Äthylester $C_{16}H_{15}O_4N$ = C_6H_4<C===C·CO_2·C_2H_5 / CO—N·C(CH_3)$_2$·CO>. *B.* Bei der Einw. von 1,5 Mol Natrium-malonsäure-diäthylester auf 1 Mol α-Phthalimido-isobutyrylchlorid in siedendem Benzol (GABRIEL, *B.* **44**, 62, 70). Aus [α-Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester (S. 381) beim Kochen seines Natriumsalzes mit Wasser (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 615) oder beim Kochen mit Natrium in Benzol (G., *B.* **44**, 71) oder mit Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol (G., *B.* **46**, 1340). — Hellgelbe Prismen (aus Aceton). F: 176—177°; schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol und Aceton; unlöslich in Kalilauge und Ammoniak (G., *B.* **44**, 70, 71). — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) 2.2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ^4-pyrrolon-(3) und 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4) (G., *B.* **44**, 72).

Amid $C_{14}H_{12}O_3N_2$ = C_6H_4<C===C·CO·NH_2 / CO—N·C(CH_3)$_2$·CO>. *B.* Aus [α-Phthalimido-isobutyryl]-essigsäure-amid beim Erhitzen auf ca. 170°, beim Verreiben mit Soda-Lösung oder bei der Einw. von Ammoniak oder Piperidin in wäßriger oder alkoholischer Lösung (GABRIEL, *B.* **46**, 1351). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 217°. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ^2-pyrrolon-(4).



Nitril, 5.5-Dimethyl-3-cyan-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4) $C_{14}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C=\!=\!=\!=C\cdot CN \\ CO—N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von [α-Phthalimido-isobutyryl]-essigsäure-nitril mit verd. Ammoniak, verd. Natronlauge oder Soda-Lösung (G., *B.* **46**, 1349). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 273°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4).

2. 4-Oxo-5-methyl-5-äthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-5-äthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3) $C_6H_4<\begin{matrix}C=\!=\!=\!=C\cdot CO_2H \\ CO—N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\end{matrix}$
$C_{15}H_{13}O_4N$, s. obenstehende Formel.

Methylester $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_4<\begin{matrix}C=\!=\!=\!=C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ CO—N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester beim Kochen mit Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol (PFAEHLER, *B.* **46**, 1714). — Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 130—131°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalilaugen. — Liefert bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) 2-Methyl-2-äthyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ⁴-pyrrolon-(3).

Äthylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_4<\begin{matrix}C=\!=\!=\!=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CO—N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Analog dem Methylester (PF., *B.* **46**, 1714). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalilaugen. — Verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure wie der Methylester.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{15}O_4N$.

1. ***2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol, 2-[3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrroyl-(2)]-benzoesäure*** $C_{16}H_{15}O_4N$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C—C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4298) mit 5%iger Kalilauge (H. FISCHER, KROLLPFEIFFER, *H.* **82**, 268). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176—178°.

2. ***4-Oxo-5.5-diäthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolin-carbonsäure-(3), 5.5-Diäthyl-1(CO).2-benzoylen-Δ²-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_{16}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. $C_6H_4<\begin{matrix}C=\!=\!=\!=C\cdot CO_2H \\ CO—N\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\end{matrix}$

Methylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_4<\begin{matrix}C=\!=\!=\!=C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ CO—N\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von [Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäuredimethylester mit Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol (PFAEHLER, *B.* **46**, 1709). — Citronengelbe Nadeln (aus Methanol). F: 109° bis 110°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) 2.2-Diäthyl-5-[2-carboxy-phenyl]-Δ⁴-pyrrolon-(3).

Äthylester $C_{18}H_{19}O_4N = C_6H_4<\begin{matrix}C=\!=\!=\!=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CO—N\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Aus [Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäurediäthylester und Natrium-malonsäurediäthylester oder aus dem Natriumsalz des [Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäurediäthylesters und Malonsäurediäthylester in siedendem Benzol (PF., *B.* **46**, 1709). In geringer Menge bei der Umsetzung von Phthalimido-diäthyl-acetylchlorid mit Natrium-malonsäurediäthylester in Benzol (PF., *B.* **46**, 1707, 1709). — Citronengelbe Krystalle. F: 85—85,5°. — Verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure wie der Methylester.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$.

3-Oxo-1-[2-carboxy-benzoyl]-isoindolin $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4\langle{}^{CH(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)}_{CO}\rangle NH$.

3-Oxo-1-[2-aminoformyl-benzoyl]-isoindolin (?) bezw. **1-Oxy-3.3'-dioxo-diisoindolinyl-(1.1') (?)** $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2)}_{CO}\rangle NH$ (?) bezw. $C_6H_4\langle{}^{CH}_{CO}\rangle NH$ $HN\langle{}^{C(OH)}_{CO}\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-phthalimidin (S. 456) mit Eisessig (REISSERT, *B.* **46**, 1488). — Nadeln (aus Eisessig). F: 240—241°.

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_5N$.

4-Oxo-2.6-diisopropyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Diisopropyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{13}H_{21}O_5N = \frac{HO_2C\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H}{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2}$.

Diäthylester $C_{17}H_{29}O_5N = \frac{C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches von 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester und 2 Mol Isobutyraldehyd mit Ammoniak (PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. **47**, 1127; *C.* **1916** I, 1055). — Krystalle (aus Ligroin). F: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure sehr geringe Mengen einer bei 243° schmelzenden Verbindung. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung. — Hydrochlorid. F: 157°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{17}H_{29}O_5N + HNO_2$. Krystalle. F: 106°. — $2C_{17}H_{29}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Orangeroter Niederschlag.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$.

6-Methyl-3-acetyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.4) $C_{10}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ROTHE, *C.* **1932** I, 2718. — *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Aufbewahren des Ammoniumsalzes der Acetonoxalsäure (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3047). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 133°, wasserfrei bei 175° (Zers.) (M., B.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser, schwer in Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Benzol (M., B.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Eisessig 2-Methyl-5-acetyl-pyridin-carbonsäure-(4) (M., B.; R.). — Gibt mit Ferrosulfat in wäßr. Lösung eine orangegelbe Färbung (M., B.).

CO_2H; $CO\cdot CH_3$; CH_3; N; CO_2H

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_5N$.

4-[2.4.5-Trioxo-pyrrolidyl-(3)]-phenylessigsäure, 2.4.5-Trioxo-3-[4-carboxymethyl-phenyl]-pyrrolidin $C_{12}H_9O_5N = \frac{OC\text{———}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H}{OC\cdot NH\cdot CO}$.

4-[2.4.5-Trioxo-pyrrolidyl-(3)]-phenylessigsäure-äthylester, 2.4.5-Trioxo-3-[4-carbäthoxymethyl-phenyl]-pyrrolidin $C_{14}H_{13}O_5N = \frac{OC\text{———}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{OC\cdot NH\cdot CO}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine wäßrig-alkoholische Lösung von p-Xylylencyanidoxalsäureäthylester (Ergw. Bd. X, S. 451) (WISLICENUS, PENNDORF, *B.* **43**, 1840). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 180—181°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Wasser. — Gibt mit alkoh. Natronlauge oder konz. Soda-Lösung ein rotes Natriumsalz. — Gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_5N$.

1. 4-Oxo-2-[2-carboxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_5N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CO_2H\\ NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von [2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-malonsäure-dimethylester (S. 379) mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, LÖWENBERG, *B.* **51**, 1498). — Nadeln und Tafeln (aus $50^0/_0$iger Essigsäure). F: 248° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer bezw. unlöslich in Aceton und Essigester. — Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° Kohlendioxyd, Anilin und Phthalidylessigsäure.

2. 4-Oxo-2.6-diphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{19}H_{17}O_5N = \begin{matrix}HO_2C\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H\\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diamid $C_{19}H_{19}O_3N_3 = \begin{matrix}H_2N\cdot OC\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot NH_2\\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (ZONEW, Ж. **44**, 662; *C.* **1912** II, 1566). — F: 245—247°. Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{24}H_{27}O_5N = \begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{—}CO\text{—}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

a) Niedrigerschmelzende Form *(S. 352).* Beim Erhitzen mit Methyljodid erhält man außer dem Hydrojodid nach dem Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoff das Hydrochlorid der höherschmelzenden Form und ein bei 141° schmelzendes Salz, das eine bei 105° bis 108° schmelzende Base liefert (PETRENKO-KRITSCHENKO, PUTJATA, GANDELMAN, Ж. **48**, 1858; *C.* **1923** I, 1590). — Hydrojodid. F: 160°.

b) Höherschmelzende Form *(S. 352). B.* Geringe Mengen des Hydrochlorids erhält man, wenn man 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester oder die niedrigerschmelzende Form (s. o.) mit Methyljodid erhitzt und die erhaltene Lösung mit Chlorwasserstoff sättigt (PETRENKO-KRITSCHENKO, PUTJATA, GANDELMAN, Ж. **48**, 1859; *C.* **1923** I, 1590).

1-Benzyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{30}H_{31}O_5N = \begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CO\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Kondensation von Acetondicarbonsäurediäthylester mit Benzaldehyd und Benzylamin in Benzol bezw. aus dem hierbei primär entstehenden α.ε-Bis-benzylamino-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäurediäthylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 710) beim Erwärmen mit Alkohol (PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. **47**, 1130; *C.* **1916** I, 1055). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°.

4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_6N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_6N$.

1. ***3.4-Dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_6H_5O_6N = \begin{matrix}OC\text{——}CO\\ HO_2C\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}$.

1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{16}H_{17}O_6N = \begin{matrix}OC\text{————}CO\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3.4-dioxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester, S. 568.

2. ***2.5-Dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(3.4)*** $C_6H_5O_6N$ = $HO_2C\cdot HC$——$CH\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot CO$.

1-Amino-2.5-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(3.4)-dihydrazid, „Äthantetracarbonsäuretrihydrazid" $C_6H_{10}O_4N_6$ = $H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot HC$——$CH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ / $OC\cdot N(NH_2)\cdot CO$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht beim Erwärmen von Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetrahydrazid (Ergw. Bd. II, S. 332) mit Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 370). — $C_6H_{10}O_4N_6$ + 3HCl. Krystalle. F: 182—183° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in konz. Salzsäure. — $N_2H_4 + C_6H_{10}O_4N_6$. Sehr hygroskopisches gelbes Pulver. Sintert bei 128° bis 131°; ist bei 142° geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol.

1-Isopropylidenamino-2.5-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(3.4)-bis-isopropylidenhydrazid $C_{15}H_{22}O_4N_6$ = $[(CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CO]_2C_4H_2O_2N\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrazinsalz des „Äthantetracarbonsäuretrihydrazids" beim Erwärmen mit Aceton (C., *J. pr.* [2] **94**, 371, 372). — Wird je nach den Bedingungen wasserfrei oder mit 3 Mol Krystallwasser(?) erhalten. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 138—140° (Zers.) und ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 90—92°, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, löst sich in wenig Aceton oder Chloroform und wird durch einen Überschuß dieser Lösungsmittel wieder gefällt.

1-Benzalamino-2.5-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(3.4)-bis-benzalhydrazid $C_{27}H_{22}O_4N_6$ = $(C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO)_2C_4H_2O_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Schütteln mit Benzaldehyd und verd. Schwefelsäure (C., *J. pr.* [2] **94**, 373). — Krystalle (aus Alkohol). F: 193—194°. Unlöslich in Wasser und Chloroform, sehr schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in heißem Alkohol.

2. **2.5-Dioxo-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)** $C_7H_7O_6N$ = H_2C——$C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot CO$.

2.5-Dioxo-pyrrolidin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(3)-amid $C_9H_{12}O_5N_2$ = H_2C——$C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ / $OC\cdot NH\cdot CO$. *B.* Aus 5-Oxo-2-imino-pyrrolidin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(3)-amid bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 1689). — Nadeln. F: 127°. Leicht löslich in warmem Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Tricarballylsäure.

5-Oxo-2-imino-pyrrolidin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(3)-amid $C_9H_{13}O_4N_3$ = H_2C——$C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ / $OC\cdot NH\cdot C:NH$. *B.* Aus Natrium-cyanessigester und Chloracetamid in siedendem Alkohol (TH., TH., *Soc.* **99**, 1688). — Nadeln (aus Wasser). F: 191° (Zers.). Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Gibt bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure 2.5-Dioxo-pyrrolidin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(3)-amid, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Tricarballylsäure.

2.5-Dioxo-3-cyan-pyrrolidin-essigsäure-(3)-nitril $C_7H_5O_2N_3$ = H_2C——$C(CN)\cdot CH_2\cdot CN$ / $OC\cdot NH\cdot CO$. *B.* Bei kurzem Aufkochen von 2-Oxo-5-imino-3-cyan-pyrrolidin-essigsäure-(3)-nitril mit verd. Salzsäure (TH., TH., *Soc.* **99**, 1687). — Prismen (aus Wasser). F: 137—138°. Löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen.

2-Oxo-5-imino-3-cyan-pyrrolidin-essigsäure-(3)-nitril $C_7H_6ON_4$ = H_2C——$C(CN)\cdot CH_2\cdot CN$ / $HN:C\cdot NH\cdot CO$. *B.* Aus Natrium-cyanacetamid und Jodacetonitril in Alkohol (TH., TH., *Soc.* **99**, 1687). — Prismen (aus Wasser). Verkohlt bei 215—220°, ohne zu schmelzen. Löslich in verd. Mineralsäuren und in Alkalilaugen, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen. — Liefert bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure 2.5-Dioxo-3-cyan-pyrrolidin-essigsäure-(3)-nitril, bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure Tricarballylsäure. Gibt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge, Ansäuern und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 180° Tricarballylsäure-α.β-imid (S. 584).

3. **2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)** $C_9H_{11}O_6N$ = $HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H$ / $OC—NH—CO$. *B.* Neben 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin beim Kochen von 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (s. u.) mit verd. Kalilauge (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 433). — Prismen (aus Wasser). F: 225—230° (Zers.). Unlöslich in Äther. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin über.

2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-mononitril, 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5) $C_9H_{10}O_4N_2$ = $HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CN$ / $OC—NH—CO$. *B.* Aus 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid beim Kochen mit Wasser (TH., TH., *Soc.* **99**, 432). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 221° unter Bildung von 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin. — Das Ammoniumsalz und das Natriumsalz sind schwer löslich.

2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-nitril, 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_9H_{11}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CN$ / $OC—NH—CO$. *B.* Aus 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure (TH., TH., *Soc.* **99**, 431). — Nadeln (aus Wasser). F: 250° (Zers.). Löslich in Soda-Lösung. — Gibt bei längerem Kochen mit Alkalilaugen 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin.

2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-(5)-nitril-(3), 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_9H_{12}O_2N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CN$ / $HN:C—NH—CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Cyanacetamid und Aceton in Wasser bei Gegenwart von wenig Piperidin oder Kaliumhydroxyd (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 430). — Prismen (aus Wasser). F: 234° (Zers.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit Wasser 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5) und geringe Mengen der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3629); diese Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei kurzem Behandeln mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad.

$$\begin{array}{ccc} OC—CH & —— & C:NH \\ HN & C(CH_3)_2 & NH \\ HN:C—CH & —— & CO \end{array}$$

Bei längerem Kochen mit Kalilauge erhält man 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) und 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin. Gibt bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid; bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure erhält man 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin und β.β-Dimethyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-diimid (Syst. No. 3629). Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure β.β-Dimethyl-glutarsäure. — $2C_9H_{12}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.

2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin, β.β-Dimethyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_9H_9O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CN$ / $OC—NH—CO$ *(S. 354)*. *B.* Neben überwiegenden Mengen 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid aus Aceton und Cyanacetamid in Gegenwart von etwas Piperidin oder Kaliumhydroxyd in Wasser (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 431; THOR., WOOD, *Soc.* **103**, 1591). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (THOL., THOR.; THOR., W.). — Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure β.β-Dimethyl-glutarsäure (THOR., W.). Geht bei Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in β.β-Dimethyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-diimid (Syst. No. 3629) über (THOR., W.).

2.6-Dioxo-1.4.4-trimethyl-3.5-dicyan-piperidin, β.β-Dimethyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-methylimid $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CN$ / $OC\cdot N(CH_3)\cdot CO$ *(S. 354)*. Löslichkeit in Methanol bei 15°: 3,05 g, bei 50°: 10,4 g in 100 g Lösung (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* **48** [1913], 958).

1-Äthyl-2.6-dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin, β.β-Dimethyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-äthylimid $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CN$ / $OC\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$ *(S. 354)*. Löslichkeit in Methanol bei 15°: 10,5 g, bei 50°: 65,8 g in 100 g Lösung (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* **48** [1913], 958).

2. 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_{13}O_6N$ = $HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH\cdot CO_2H$ / OC——NH——CO.

2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-nitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{10}H_{13}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot HC\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH\cdot CN$ / OC——NH——CO. *B.* Aus 2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (s. u.) bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 439). — Prismen (aus Wasser). F: 230—235° (Zers.). Löslich in Soda-Lösung. — Gibt beim Kochen mit verd. Kalilauge 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin.

2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-(5)-nitril-(3), 2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{10}H_{14}O_2N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot HC\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH\cdot CN$ / $HN:C$——NH——CO. *B.* Aus Cyanacetamid und Methyläthylketon in Gegenwart von Piperidin in wäßr. Lösung (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 437, 438). — Tafeln (aus salzsaurer Lösung durch Natriumacetat). F: 225° (Zers.). Löslich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe. — Gibt bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid. Liefert beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure. Gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder bei kurzem Erwärmen mit Kalilauge die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3629); bei längerem Kochen mit verd. Kalilauge erhält man 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin. — $2C_{10}H_{14}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Tafeln.

OC———CH———C:NH
HN $CH_3\cdot C\cdot C_2H_5$ NH
HN:C———CH———CO

2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-äthyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-imid $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH\cdot CN$ / OC——NH——CO *(S. 355). B.* Neben überwiegenden Mengen 2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid aus Methyläthylketon und Cyanacetamid in Gegenwart von Piperidin in wäßr. Lösung (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 438; THOR., WOOD, *Soc.* **103**, 1592). — Prismen (aus Alkohol). F: 192° (THOL., THOR.; THOR., W.). Löslichkeit in Methanol bei 15°: 8,41 g, bei 50°: 10,9 g in 100 g Lösung (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* **48** [1913], 958). — Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure, beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure β-Methyl-β-äthyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-diimid (Syst. No. 3629) (THOR., W.).

2.6-Dioxo-1.4-dimethyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-äthyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-methylimid $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH\cdot CN$ / OC——$N(CH_3)$——CO *(S. 355).* Löslichkeit in Methanol bei 15°: 0,68 g, bei 50°: 2,35 g in 100 g Lösung (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* **48** [1913], 958).

3. 2.6-Dioxo-4-methyl-4-isopropyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)

$C_{11}H_{15}O_6N = \frac{CH_3}{(CH_3)_2CH}{>}C{<}\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}{>}NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-isopropyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-isopropyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-imid $C_{11}H_{13}O_2N_3 = \frac{CH_3}{(CH_3)_2CH}{>}C{<}\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}{>}NH$ *(S. 357). B.* {Aus Methylisopropylketon ... (MINOZZI, *G.* **30** I, 274}; KON, THORPE, *Soc.* **115**, 701). — F: 233—234°. — Gibt bei der Hydrolyse mit 60%iger Schwefelsäure β-Methyl-β-isopropyl-glutarsäure.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{17}O_6N$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-4-sek.-butyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{12}H_{17}O_6N = \frac{CH_3}{C_2H_5\cdot CH(CH_3)}{>}C{<}\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}{>}NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-sek.-butyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-sek.-butyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-imid $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = $\frac{CH_3}{C_2H_5\cdot CH(CH_3)}{>}C{<}\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}{>}NH$. *B.* In sehr geringer Menge aus Methyl-sek.-butyl-keton, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 702). — Tafeln (aus Alkohol). F: 215—216°.

2. ***2.6-Dioxo-4-methyl-4-isobutyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{12}H_{17}O_6N = \frac{CH_3}{(CH_3)_2CH\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-isobutyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-isobutyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{12}H_{15}O_2N_3 = \frac{CH_3}{(CH_3)_2CH\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$ *(S. 358).* Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure β-Methyl-β-isobutyl-glutarsäure (GUARESCHI, *G.* **49** I, 129).

3. ***2.6-Dioxo-4-äthyl-4-propyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{12}H_{17}O_6N = \frac{C_2H_5\cdot CH_2}{C_2H_5}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-äthyl-4-propyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Äthyl-β-propyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{12}H_{15}O_2N_3 = \frac{C_2H_5\cdot CH_2}{C_2H_5}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$ *(S. 358).* Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure β-Äthyl-β-propyl-glutarsäure (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 821; *G.* **49** I, 129).

5. 2.6-Dioxo-4.4-dipropyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{13}H_{19}O_6N = (C_2H_5\cdot CH_2)_2C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-dipropyl-3.5-dicyan-piperidin, β.β-Dipropyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{13}H_{17}O_2N_3 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$ *(S. 358).* Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure β.β-Dipropyl-glutarsäure (GUARESCHI, *G.* **49** I, 126).

6. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{21}O_6N$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-4-n-hexyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{14}H_{21}O_6N = \frac{CH_3}{CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-n-hexyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-n-hexyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{14}H_{19}O_2N_3 = \frac{CH_3}{CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$ *(S. 359).* Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure β-Methyl-β-n-hexyl-glutarsäure (GUARESCHI, *G.* **49** I, 131).

2. ***2.6-Dioxo-4-methyl-4-isohexyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{14}H_{21}O_6N = \frac{CH_3}{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-isohexyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-isohexyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{14}H_{19}O_2N_3 = \frac{CH_3}{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$ *(S. 359).* Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure β-Methyl-β-isohexyl-glutarsäure (GUARESCHI, *G.* **49** I, 130).

7. 2.6-Dioxo-4-methyl-4-n-nonyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{17}H_{27}O_6N = \frac{CH_3}{CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-n-nonyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-n-nonyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{17}H_{25}O_2N_3 = \frac{CH_3}{CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$ *(S. 359).* Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure β-Methyl-β-n-nonyl-glutarsäure (GUARESCHI, *G.* **49** I, 131).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$.

1. [3.3-Dimethyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid

$C_9H_9O_6N = (CH_3)_2C\left\langle\begin{array}{l}C(CO_2H)\cdot CO\\ \mid\\ C(CO_2H)\cdot CO\end{array}\right\rangle NH.$

[3.3 - Dimethyl - 1.2 - dicyan - cyclopropan - dicarbonsäure - (1.2)] - methylimid $C_{10}H_9O_2N_3 = (CH_3)_2C\left\langle\begin{array}{l}C(CN)\cdot CO\\ \mid\\ C(CN)\cdot CO\end{array}\right\rangle N\cdot CH_3$ *(S. 362)*. Löslichkeit in Methanol bei 15°: 0,34 g, bei 50°: 0,79 g in 100 g Lösung (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* **48** [1913], 958).

[3.3 - Dimethyl - 1.2 - dicyan - cyclopropan - dicarbonsäure - (1.2)] - äthylimid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2C\left\langle\begin{array}{l}C(CN)\cdot CO\\ \mid\\ C(CN)\cdot CO\end{array}\right\rangle N\cdot C_2H_5$ *(S. 363)*. Löslichkeit in Methanol bei 15°: 0,33 g, bei 50°: 0,41 g in 100 g Lösung (S., *Atti Accad. Torino* **48** [1913], 958).

2. [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid

$C_{10}H_{11}O_6N = \begin{array}{l}CH_3\\ C_2H_5\end{array}\!\!>C\left\langle\begin{array}{l}C(CO_2H)\cdot CO\\ \mid\\ C(CO_2H)\cdot CO\end{array}\right\rangle NH.$ *B.* Aus der α-Form des Monoamids (s. u.) durch Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (GHIGLIENO, *C.* **1910** II, 807). Aus der α-Form des Dinitrils (s. u.) durch Verseifung mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge (GH., *C.* **1910** II, 806). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus wasserhaltigem Äther). Zersetzt sich bei 182—183° (MAQUENNEscher Block). Leicht löslich in Wasser, Äther und Essigsäure. — Gibt beim Erhitzen auf 100—140° [1-Methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)]-imid (S. 342). — $NaC_{10}H_{10}O_6N + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol).

Monoamid, [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-amid-(1)]-1.2-imid $C_{10}H_{12}O_5N_2 = \begin{array}{l}CH_3\\ C_2H_5\end{array}\!\!>C\left\langle\begin{array}{l}C(CO\cdot NH_2)\cdot CO\\ \mid\\ C(CO_2H)\text{——}CO\end{array}\right\rangle NH.$

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Form. *B.* Aus der α-Form des Dinitrils (s. u.) durch Verseifung mit 2 Mol 1n-Natronlauge (GHIGLIENO, *C.* **1910** II, 806). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt im Capillarrohr gegen 194° (Zers.), auf dem MAQUENNEschen Block bei 232—235°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in kaltem Wasser (0,8 Tle. in 100 Tln. bei 15°), Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen auf 165—170° [2-Methyl-2-äthyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)-amid-(1)]-1.3-imid (S. 590). Liefert mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid. — $NH_4C_{10}H_{11}O_5N_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Krystallwasserhaltige Prismen. — $Ag_2C_{10}H_{10}O_5N_2 + 2H_2O$. Krystallpulver.

b) Höherschmelzende Form, β-Form. *B.* Aus der β-Form des Dinitrils (s. u.) durch Verseifung mit 2 Mol 1n-Natronlauge (GHIGLIENO, *C.* **1910** II, 806). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt im Capillarrohr gegen 206° (Zers.), auf dem MAQUENNEschen Block bei 280°. Unlöslich in Alkohol und Aceton; 100 Tle. Wasser von 18° lösen 0,21 Tle. — $Ag_2C_{10}H_{10}O_5N_2 + 2H_2O$. Mikrokrystallinisch. Löslich in Wasser. Leicht veränderlich.

Dinitril, [3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{10}H_9O_2N_3 = \begin{array}{l}CH_3\\ C_2H_5\end{array}\!\!>C\left\langle\begin{array}{l}C(CN)\cdot CO\\ \mid\\ C(CN)\cdot CO\end{array}\right\rangle NH.$ Die im *Hptw. (S. 363)* unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist ein Gemisch zweier Formen (GHIGLIENO, *C.* **1910** II, 806).

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin mit 50%iger Essigsäure unter Durchleiten von Luft; man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Extraktion mit Äther und Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln (GH., *C.* **1910** II, 806). — Prismen (aus Essigsäure und verd. Alkohol). Schmilzt im Capillarrohr bei 241—243° (Zers.), auf dem MAQUENNEschen Block bei 248—249°. Löslich in ca. 150 Tln. kaltem Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton. Zeigt bei der Titration gegen Phenolphthalein das Verhalten einer schwachen einbasischen Säure. — Liefert bei der Verseifung mit 2 Mol 1n-Natronlauge die α-Form des Monoamids (s. o.), mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Alkohol, Wasser oder verd. Essigsäure), ätherhaltige Krystalle (aus Äther). F: 202—203° (im Capillarrohr) bezw. 203—204° (MAQUENNEscher Block) (GH., *C.* **1910** II,

806). Löslich in ca. 30 Tln. Äther; ist auch in anderen Lösungsmitteln leichter löslich als die α-Form. Zeigt bei der Titration gegen Phenolphthalein das Verhalten einer schwachen einbasischen Säure.

[3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-methylimid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = \frac{CH_3}{C_2H_5}>C<\frac{C(CN)\cdot CO}{C(CN)\cdot CO}>N\cdot CH_3$ *(S. 363)*. Löslichkeit in Methanol bei 15°: 1,37 g, bei 50°: 5,45 g in 100 g Lösung (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* **48** [1913], 958).

3. 2.6-Dioxo-4.4-tetramethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [Cyclopentan-dimalonsäure-(1.1)]-monoimid $C_{11}H_{13}O_6N = \frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Diamid $C_{11}H_{15}O_4N_3 = \frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO}{CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus dem Dinitril (s. u.) durch Behandlung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 701). — Prismen (aus Alkohol). Färbt sich von 285° an dunkel, verkohlt bei 310°. — Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure Cyclopentan-diessigsäure-(1.1).

Dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-tetramethylen-3.5-dicyan-piperidin, [Cyclopentan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = \frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus Cyclopentanon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 701). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179—180°. — Gibt bei Behandlung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure das Diamid (s. o.), beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure Cyclopentan-diessigsäure-(1.1).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{15}O_6N$.

1. ***2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [Cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-monoimid*** $C_{12}H_{15}O_6N = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus dem Amid-nitril (s. u.) oder aus 2-Oxo-6-imino-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid beim Kochen mit wäßr. Kalilauge (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 444). — Nadeln (aus Wasser). F: 117°. Sehr schwer löslich in Äther. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid (S. 342) über.

2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-nitril, 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{12}H_{15}O_3N_3 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\text{———}CO}{CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus der nachfolgenden Verbindung bei kurzem Erhitzen mit verd. Salzsäure (TH., TH., *Soc.* **99**, 444). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 260° unter Bildung einer trüben Schmelze, die bei 300° klar wird und sich zersetzt. Löst sich allmählich in Soda-Lösung. — Gibt beim Kochen mit verd. Kalilauge 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5). Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure Cyclohexan-diessigsäure-(1.1).

2-Oxo-6-imino-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-(5)-nitril-(3), 2-Oxo-6-imino-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{12}H_{16}O_2N_4 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\text{————}CO}{CH(CO\cdot NH_2)\cdot C(:NH)}>NH$. *B.* Aus Cyanacetamid und Cyclohexanon in Gegenwart von Piperidin oder Natronlauge in verd. Alkohol (TH., TH., *Soc.* **99**, 443). — Mikroskopische Nadeln (aus salzsaurer Lösung durch Natriumacetat). F: 305° (Zers.). Leicht löslich in Mineralsäuren, löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit verd. Salzsäure 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid. Gibt beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure Cyclohexan-diessigsäure-(1.1). Geht beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder bei kurzem Erwärmen mit Kalilauge in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3630) über; bei längerem Kochen mit Kalilauge erhält man 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5). — $2C_{12}H_{16}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb.

```
OC—CH——————————C:NH
|   |           |
HN  C<CH2·CH2>CH2 NH
|     CH2·CH2   |
HN:C—CH—————————CO
```

2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-3.5-dicyan-piperidin, [Cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{12}H_{13}O_2N_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus Cyclohexanon und Cyanessigester in alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1911** II, 362). Neben überwiegenden Mengen der vorangehenden Verbindung aus Cyclohexanon und Cyanacetamid in Gegenwart von Piperidin in verd. Alkohol (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 443; THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1592). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 211—212° (GU.), 207° (THOR., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser mit saurer Reaktion; sehr leicht löslich in Alkalien (GU.). — Geht bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure in [Cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-diimid (Syst. No. 3630) über (THOR., W.). Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (THOR., W.).

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-pentamethylen-3.5-dicyan-piperidin $C_{12}H_{11}O_2N_3Br_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(CN)\cdot CO}{CBr(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-3.5-dicyan-piperidin und Bromwasser (GUARESCHI, *C.* **1911** II, 362). — F: 164—165° (Zers.). — Geht beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder wäßr. Ameisensäure in [3.3-Pentamethylen-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid (S. 602) über.

2. ***2.6-Dioxo-4.4-[α-methyl-tetramethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [2-Methyl-cyclopentan-dimalonsäure-(1.1)]-monoimid*** $C_{12}H_{15}O_6N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH(CH_3)}{H_2C\text{——}CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-[α-methyl-tetramethylen]-3.5-dicyan-piperidin, [2-Methyl-cyclopentan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{12}H_{13}O_2N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH(CH_3)}{H_2C\text{——}CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* In geringer Menge aus 1-Methyl-cyclopentanon-(2), Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 697). — Tafeln (aus Alkohol). F: 237°. — Gibt bei der Verseifung mit 60%iger Schwefelsäure 2-Methyl-cyclopentan-diessigsäure-(1.1).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{17}O_6N$.

1. ***2.6-Dioxo-4.4-[α-methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [2-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-monoimid*** $C_{13}H_{17}O_6N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{——}CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Diamid $C_{13}H_{19}O_4N_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{——}CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO}{CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus dem Dinitril (s. u.) durch Einw. von kalter konz. Schwefelsäure (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 694). — Blättchen (aus Alkohol). F: 275° (Zers.).

Dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-[α-methyl-pentamethylen]-3.5-dicyan-piperidin, [2-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{13}H_{15}O_2N_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{——}CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2), Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (K., TH., *Soc.* **115**, 694). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 245° (Zers.). — Gibt bei Einw. von kalter konz. Schwefelsäure das Diamid (s. o.). Liefert beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure 2-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1).

2. ***2.6-Dioxo-4.4-[β-methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [3-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-monoimid*** $C_{13}H_{17}O_6N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2\text{——}CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-[β-methyl-pentamethylen]-3.5-dicyan-piperidin, [3-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{13}H_{15}O_2N_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2\text{——}CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3), Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1911** II, 362). Bei der Umsetzung von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Cyanacetamid bei Gegenwart von etwas Piperidin in verd. Alkohol (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1597). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (TH., W.), 244—245° (MAQUENNEscher Block) (GU.). — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure [3-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-diimid (Syst. No. 3630), beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure 3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (TH., W.).

3. *2.6-Dioxo-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [4-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-monoimid* $C_{13}H_{17}O_6N = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

2.6-Dioxo-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-nitril, 2.6-Dioxo-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{13}H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\text{———}CO}{CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus der nachfolgenden Verbindung bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1593). — Prismen (aus Alkohol). F: 225°. Sublimierbar. Löslich in verd. Soda-Lösung. — Geht bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure in [4-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-diimid (Syst. No. 3630) über. Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) und deren Imid.

2-Oxo-6-imino-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-(5)-nitril-(3), 2-Oxo-6-imino-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{13}H_{18}O_2N_4 = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\text{————}CO}{CH(CO\cdot NH_2)\cdot C(:NH)}>NH$. *B.* Aus Cyanacetamid und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) in Gegenwart von Piperidin in verd. Alkohol, neben geringeren Mengen der nachfolgenden Verbindung (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1592). — Krystallpulver. F: 284°; zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts. Löslich in verd. Salzsäure; die Lösung in verd. Natronlauge ist gelb. — Gibt bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure die vorangehende Verbindung. Geht bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure in [4-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-diimid (Syst. No. 3630) über. Liefert beim Kochen mit starker Schwefelsäure 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) und deren Imid. — $2C_{13}H_{18}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.

2.6-Dioxo-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-3.5-dicyan-piperidin, [4-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{13}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Neben überwiegenden Mengen der vorangehenden Verbindung aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Cyanacetamid bei Gegenwart von Piperidin in verd. Alkohol (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. — Geht bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3630) über. Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) und deren Imid. — $NaC_{13}H_{14}O_2N_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

```
OC—CH——————————————C:NH
|   |                  |
HN  C<CH2·CH2>CH·CH3  NH
|   | CH2·CH2          |
HN:C—CH————————————————CO
```

6. **2.6-Dioxo-4.4-[α.γ-dimethyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [2.4-Dimethyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-monoimid** $C_{14}H_{19}O_6N = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{——}CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, [2.4-Dimethyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{14}H_{17}O_2N_3 = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{——}CH_2}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4), Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 695). — Tafeln (aus Alkohol). F: 236°. — Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure 2.4-Dimethyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1).

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$.

1. **[3.3-Pentamethylen-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid** $C_{12}H_{13}O_6N = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{C(CO_2H)\cdot CO}{C(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, [3.3-Pentamethylen-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{12}H_{11}O_2N_3 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{C(CN)\cdot CO}{C(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-pentamethylen-3.5-dicyan-piperidin mit verd. Alkohol oder mit wäßr. Ameisensäure (GUARESCHI, *C.* **1911** II, 362). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238—240°. Löslich in Alkalien.

2. [3.3-(β-Methyl-pentamethylen)-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid $C_{13}H_{15}O_6N = H_2C\langle{}^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CH_2 - CH_2}\rangle C\langle{}^{C(CO_2H)\cdot CO}_{C(CO_2H)\cdot CO}\rangle NH$.

Dinitril, [3.3-(β-Methyl-pentamethylen)-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{13}H_{13}O_2N_3 = H_2C\langle{}^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CH_2 - CH_2}\rangle C\langle{}^{C(CN)\cdot CO}_{C(CN)\cdot CO}\rangle NH$. *B.* Durch Bromieren von 2.6-Dioxo-4.4-[β-methyl-pentamethylen]-3.5-dicyan-piperidin in wäßr. Lösung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit verd. Alkohol oder wäßr. Ameisensäure (GUARESCHI, *C.* 1911 II, 362). — F: 241—242° (MAQUENNEscher Block).

3. 2.6-Dioxo-4.4-[α-methyl-β'-isopropenyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [2-Methyl-5-isopropenyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-monoimid $C_{16}H_{21}O_6N =$
$H_2C\langle{}^{CH_2 - CH(CH_3)}_{CH[C(CH_3):CH_2]\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CH(CO_2H)\cdot CO}_{CH(CO_2H)\cdot CO}\rangle NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-[α-methyl-β'-isopropenyl-pentamethylen]-3.5-dicyan-piperidin, [2-Methyl-5-isopropenyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{16}H_{19}O_2N_3 = H_2C\langle{}^{CH_2 - CH(CH_3)}_{CH[C(CH_3):CH_2]\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CH(CN)\cdot CO}_{CH(CN)\cdot CO}\rangle NH$. *B.* Aus linksdrehendem Dihydrocarvon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, *Soc.* 115, 696). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198—199°.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_6N$.

1. 3.4-Dioxo-2-benzyl-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5) $C_{13}H_{11}O_6N =$
$HO_2C\cdot HC(-CO-CO-)\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (OC——CO über HC und C).

1-Phenyl-3.4-dioxo-2-[4-nitro-benzyl]-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{23}H_{22}O_8N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC(-OC-CO-)\cdot N(C_6H_5)\cdot C(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester beim Behandeln mit 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol und nachfolgenden Erwärmen mit 4-Nitro-benzylchlorid, neben einer Verbindung $C_{30}H_{27}O_{10}N_3$ (S. 568) (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* 33, 754). — Orangefarbenes Pulver (aus Alkohol). F: 180—182° (schwache Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol sowie in verd. Alkalilaugen.

2. 2.6-Dioxo-4-methyl-4-benzyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)
$C_{15}H_{15}O_6N = {}^{CH_3}_{C_6H_5\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CH(CO_2H)\cdot CO}_{CH(CO_2H)\cdot CO}\rangle NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-benzyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-benzyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{15}H_{13}O_2N_3 = {}^{CH_3}_{C_6H_5\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CH(CN)\cdot CO}_{CH(CN)\cdot CO}\rangle NH$. *B.* Aus Methylbenzylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *G.* 48 II, 88; KON, THORPE, *Soc.* 115, 692, 703, 704; vgl. a. GU., *G.* 48 II, 97). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 255—257° (GU.), 246—247°; zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts (K., TH.). Sublimierbar (GU.). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther (GU.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (GU.). — Zersetzt sich in neutraler wäßriger Lösung in Toluol und β-Methyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid (S. 569) (GU.). Beim Bromieren in wäßriger oder essigsaurer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol und etwas Ameisensäure erhält man [3-Methyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid (S. 604) (GU.). — $NH_4C_{15}H_{12}O_2N_3$. Krystallinisch. Löslich in Wasser (GU.).

3. 2.6-Dioxo-4-äthyl-4-benzyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)
$C_{16}H_{17}O_6N = {}^{C_2H_5}_{C_6H_5\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CH(CO_2H)\cdot CO}_{CH(CO_2H)\cdot CO}\rangle NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-äthyl-4-benzyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Äthyl-β-benzyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{16}H_{15}O_2N_3 = {}^{C_2H_5}_{C_6H_5\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CH(CN)\cdot CO}_{CH(CN)\cdot CO}\rangle NH$. *B.* Aus Äthylbenzylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *G.* 48 II, 93; KON,

THORPE, *Soc.* **115**, 703, 704). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222—226° (GU.), 214—216° (K., TH.). — Liefert beim Bromieren in essigsaurer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Ameisensäure [3-Äthyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid (s. u.) (GU.).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{19}O_6N$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-4-[β-phenyl-isopropyl]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{17}H_{19}O_6N = \frac{CH_3}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-[β-phenyl-isopropyl]-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-[α-benzyl-äthyl]-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{17}H_{17}O_2N_3 = \frac{CH_3}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* In sehr geringer Menge aus α-Methyl-α-benzyl-aceton, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 702). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223—224°.

2. ***2.6-Dioxo-4-äthyl-4-β-phenäthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{17}H_{19}O_6N = \frac{C_2H_5}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-äthyl-4-β-phenäthyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Äthyl-β-[β-phenäthyl]-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{17}H_{17}O_2N_3 = \frac{C_2H_5}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* In geringer Menge aus Äthyl-β-phenäthyl-keton, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *G.* **48** II, 95). — Krystalle. F: 181—183°.

3. ***2.6-Dioxo-4-propyl-4-benzyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{17}H_{19}O_6N = \frac{C_2H_5\cdot CH_2}{C_6H_5\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CO_2H)\cdot CO}{CH(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-propyl-4-benzyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Propyl-β-benzyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{17}H_{17}O_2N_3 = \frac{C_2H_5\cdot CH_2}{C_6H_5\cdot CH_2}>C<\frac{CH(CN)\cdot CO}{CH(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* In geringer Menge aus Propylbenzylketon, Cyanessigsäuremethylester oder -äthylester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *G.* **48** II, 96). — Krystalle (aus Wasser). F: 225°.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_6N$.

1. [3-Methyl-3-benzyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid

$C_{15}H_{13}O_6N = \frac{CH_3}{C_6H_5\cdot CH_2}>C<\frac{C(CO_2H)\cdot CO}{C(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, [3-Methyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{15}H_{11}O_2N_3 = \frac{CH_3}{C_6H_5\cdot CH_2}>C<\frac{C(CN)\cdot CO}{C(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus β-Methyl-β-benzyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid (S. 603) durch Bromieren in essigsaurer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol und etwas Ameisensäure (GUARESCHI, *G.* **48** II, 90). — Krystalle (aus Alkohol). F: 266—268°.

2. [3-Äthyl-3-benzyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid

$C_{16}H_{15}O_6N = \frac{C_2H_5}{C_6H_5\cdot CH_2}>C<\frac{C(CO_2H)\cdot CO}{C(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, [3-Äthyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{16}H_{13}O_2N_3 = \frac{C_2H_5}{C_6H_5\cdot CH_2}>C<\frac{C(CN)\cdot CO}{C(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GUARESCHI, *G.* **48** II, 94). — Krystalle. F: 226—228°.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-39}O_6N$.

1. **3.6-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol** $C_{28}H_{17}O_6N$, s. nebenstehende Formel (*S. 367*). *B.* Aus Carbazol und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 60° (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* 44, 1250; vgl. EHRENREICH, *M.* 32, 1103). — Fast farblos, amorph. F: 300—301° (SCH., N.). Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, schwer löslich bis unlöslich in anderen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe (SCH., N.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.3;6.7-Diphthalyl-carbazol (SCH., N.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter, beim Verdünnen über Braunrot in Gelb übergehender Farbe (SCH., N.).

$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3<_{NH}>C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

9-Methyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{29}H_{19}O_6N = CH_3\cdot NC_{12}H_6(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben 9-Methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol aus N-Methyl-carbazol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in siedendem Benzol (EHRENREICH, *M.* 32, 1105, 1106, 1111). — Nadeln (aus Eisessig). F: 330° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 105° 9-Methyl-2.3;6.7-diphthalyl-carbazol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, bei Zusatz von konz. Salpetersäure in Gelb übergehender Farbe. — $Ag_2C_{29}H_{17}O_6N$.

Dimethylester $C_{31}H_{23}O_6N = CH_3\cdot NC_{12}H_6(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der vorangehenden Verbindung und Methyljodid auf dem Wasserbad (EHRENREICH, *M.* 32, 1112). — Prismen (aus Alkohol). F: 196°.

9-Äthyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{30}H_{21}O_6N = C_2H_5\cdot NC_{12}H_6(CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben 9-Äthyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol aus N-Äthyl-carbazol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol (CASSELLA & Co., D. R. P. 261495; *C.* 1913 II, 396; *Frdl.* 11, 621) oder in Schwefelkohlenstoff (COPISAROW, WEIZMANN, *Soc.* 107, 884). — Krystalle (aus Alkohol). F: 266—268° (Co., W.). Unlöslich in Benzol (Co., W.). Leicht löslich in Alkalien (CA. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 9-Äthyl-2.3;6.7-diphthalyl-carbazol (CA. & Co.; Co., W.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett (CA. & Co.). — $Ag_2C_{30}H_{19}O_6N$. Amorph (Co., W.).

2. **4.6-Dioxo-2.2.3.5-tetraphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)**
$C_{31}H_{23}O_6N = \begin{matrix}(HO_2C)(C_6H_5)C\cdot CO\cdot C(C_6H_5)\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_2\end{matrix}$.

4.6-Dioxo-1.2.2.3.5-pentaphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester
$C_{39}H_{31}O_6N = \begin{matrix}(CH_3\cdot O_2C)(C_6H_5)C—CO—C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)_2\end{matrix}$. *B.* Aus Phenylketencarbonsäuremethylester und Benzophenonanil (STAUDINGER, *B.* 50, 1041). — Krystalle. F: 213° bis 214° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in heißem Methanol.

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

α-[5-Oxo-3.3-dicarboxy-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäure, 2-[α-Carboxy-äthyliden]-pyrrolidon-(5)-dicarbonsäure-(3.3) $C_9H_9O_7N =$
$\begin{matrix}H_2C—C(CO_2H)_2 \\ OC\cdot NH\cdot C:C(CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$.

α-[5-Oxo-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylester, 2-[α-Carbäthoxy-äthyliden]-3-cyan-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester
$C_{13}H_{16}O_5N_2 = \begin{matrix}H_2C—C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot NH\cdot C:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus α-[5-Imino-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylester beim Kochen mit Soda-Lösung oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* 97, 1314). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128°. Löslich in verd. Soda-Lösung. — Gibt bei nacheinanderfolgendem Kochen mit Kalilauge und Salzsäure β-Propionyl-propionsäure. — $KC_{13}H_{15}O_5N_2$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Methanol. — $AgC_{13}H_{15}O_5N_2$. Amorph. Löslich in Benzol.

α-[5-Imino-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_4N_3 = \frac{H_2C\text{———}C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{HN:C\cdot NH\cdot C:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Bei der Umsetzung von β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylester mit Natriumäthylat-Lösung und Jodacetonitril auf dem Wasserbad (C., TH., *Soc.* **97**, 1313). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 216°. Ist in kalter verdünnter Kalilauge und in kalter konzentrierter Salzsäure unverändert löslich. — Liefert beim Kochen mit Soda-Lösung oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure α-[5-Oxo-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylester.

α-[1-Methyl-5-oxo-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylester, 1-Methyl-2-[α-carbäthoxy-äthyliden]-3-cyan-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{18}O_5N_2 = \frac{H_2C\text{————}C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{OC\cdot N(CH_3)\cdot C:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus dem Silbersalz des α-[5-Oxo-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylesters und Methyljodid in Benzol (C., TH., *Soc.* **97**, 1315). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 75°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Kalilauge und mit Salzsäure β-Propionyl-propionsäure und Methylamin.

G. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N$.

4-Oxy-2-oxo-piperidin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-piperidon-(2)-carbonsäure-(3) $C_6H_9O_4N = \frac{H_2C\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CO_2H}{H_2C\text{—}NH\text{—}CO}$.

1-Methyl-4-methoxy-piperidon-(2)-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-methoxy-3-cyan-piperidon-(2), Tetrahydroricinin $C_8H_{12}O_2N_2 = \frac{H_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CN}{H_2C\text{—}N(CH_3)\text{—}CO}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Hydrieren von Ricinin in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz (WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, *Ar.* **255**, 526). — Giftwirkung auf Mäuse: W., K., W., *Ar.* **255**, 518. — Fällungsreaktionen: W., K., W. — $C_8H_{12}O_2N_2+HCl$. Nadeln. F: 212—215°. Unlöslich in Äther. — $C_8H_{12}O_2N_2+HCl+AuCl_3$. F: 160° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_8H_{12}O_2N_2+2HCl+PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 222—225°.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$.

4-Oxy-2-oxo-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) $C_6H_7O_4N = \frac{H_2C\cdot C(OH):C\cdot CO_2H}{H_2C\text{—}NH\text{—}CO}$

1-Methyl-4-oxy-2-oxo-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-oxy-2-oxo-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin (Dihydroricininsäure) $C_7H_8O_2N_2 = \frac{H_2C\text{—}C(OH)\text{=}C\cdot CN}{H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CO}$ ist desmotrop mit 1-Methyl-2.4-dioxo-piperidin-carbonsäure-(3)-nitril, S. 584.

1-Methyl-4-methoxy-2-oxo-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-methoxy-2-oxo-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, Dihydroricinin $C_8H_{10}O_2N_2 = \frac{H_2C\cdot C(O\cdot CH_3):C\cdot CN}{H_2C\text{—}N(CH_3)\text{—}CO}$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Dihydroricininsäure (S. 584) mit Methyljodid in Chloroform (BÖTTCHER, *B.* **51**, 682). — Nadeln (aus Chloroform), Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 160°. In der Wärme leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton. — Wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zu Dihydroricininsäure verseift.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_4N$.

1. ***5 - Oxy - 4 - oxo - 1.4 - dihydro - pyridin - carbonsäure - (2). 5 - Oxy-pyridon - (4) - carbonsäure - (2) (Komenaminsäure)*** $C_6H_5O_4N$ =
HO·C·CO·CH
HC·NH·C·CO_2H ist desmotrop mit 4.5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), S. 562.

1 - Oxy - 5 - äthoxy - pyridon - (4) - carbonsäure - (2) $C_8H_9O_5N$ =
C_2H_5·O·C—CO—CH
HC·N(OH)·C·CO_2H. *B.* Beim Erhitzen von Äthylätherkomensäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 531) mit Hydroxylamin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (PERATONER, *G.* **41** II, 666). — Krystalle (aus Aceton). F: 174—175° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 190° 1-Oxy-3-äthoxy-pyridon-(4) (P., *G.* **41** II, 673). Einw. von Zinn und Salzsäure bei gelinder Wärme führt zu 5-Äthoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (S. 562) (P., *G.* **41** II, 670). — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_5N$ =
C_2H_5·O·C—CO—CH
HC·N(OH)·C·CO_2·C_2H_5. *B.* Beim Kochen von Äthylätherkomensäureäthylester (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 532) mit Hydroxylamin in verd. Alkohol (PERATONER, *G.* **41** II, 668). Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 1-Oxy-5-äthoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) mit Chlorwasserstoff (P., *G.* **41** II, 667). — Nadeln (aus Wasser). F: 156°. — Wird sehr leicht zur vorangehenden Verbindung verseift (P., *G.* **41** II, 669). — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

1 - Acetoxy - 5 - äthoxy - pyridon - (4) - carbonsäure - (2) - äthylester $C_{12}H_{15}O_6N$ =
C_2H_5·O·C——CO——CH
HC·N(O·CO·CH_3)·C·CO_2·C_2H_5. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (PERATONER, *G.* **41** II, 668). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81—82°.

2. ***4 - Oxy - 2 - oxo - 1.2 - dihydro - pyridin - carbonsäure - (3)*** $C_6H_5O_4N$ =
HC·C(OH):C·CO_2H
HC—NH—CO.

1-Methyl-4-oxy-pyridon-(2)-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-oxy-3-cyan-pyridon-(2) (Ricininsäure) $C_7H_6O_2N_2$ =
HC·C(OH)=C·CN
HC·N(CH_3)·CO ist desmotrop mit 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, S. 587.

1-Methyl-4-methoxy-pyridon-(2)-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-methoxy-3-cyan-pyridon-(2), Ricinin $C_8H_8O_2N_2$ =
HC·C(O·CH_3)=C·CN
HC—N(CH_3)—CO *(S. 371)*. *V.* Ricinin-Gehalt der reifen Samen, der Blätter junger Pflanzen und der etiolierten Pflänzchen von Ricinus communis L.: WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, *Ar.* **255**, 517, 538. — *B.* Aus dem Silbersalz der Ricininsäure (S. 587) durch Umsetzen mit Methyljodid in Chloroform (BÖTTCHER, *B.* **51**, 680). — *Darstellung* aus Ricinussamen: B., *B.* **51**, 678; aus deren Preßrückständen: W., K., W., *Ar.* **255**, 516. — Sublimiert unter 20 mm Druck bei 170—180° (W., K., W.). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform, Pyridin und Methylacetat: W., K., W. 10 g gesättigte Pyridin-Lösung enthalten bei 24° 0,205 g, bei ca. 115° 3,4 g Ricinin; Löslichkeit in Alkohol, Chloroform, Benzol, Methylacetat und in Wasser: W., K., W. Ricinin reagiert in wäßr. Lösung neutral (W., K., W.). — Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht Pyridin (W., K., W., *Ar.* **255**, 523); BÖTTCHER (*B.* **51**, 685) erhielt beim Erhitzen mit Zinkstaub auf Dunkelrotglut α.γ-Dipyridyl und ein Öl, das die Fichtenspan-Reaktion zeigte. Bei der Oxydation mit Bariumpermanganat in wäßr. Lösung entstehen Ammoniak, Blausäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und andere Produkte (W., K., W., *Ar.* **255**, 524). Ricinin bleibt beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure auf 140—150° oder mit Wasserstoffperoxyd auf 60—70° fast unverändert (W., K., W.). Liefert beim Hydrieren in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz Tetrahydroricinin (S. 606) (W., K., W., *Ar.* **255**, 526). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140° 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin (S. 337) (W., K., W., *Ar.* **255**, 529; vgl. SPÄTH, TSCHELNITZ, *M.* **42** [1921], 254). Beim Kochen mit 57%iger Schwefelsäure entsteht 1-Methyl-4-methoxy-pyridon-(2) (S. 454) (W., K., W.; vgl. SP., TSCH., *M.* **42**, 256). — Giftwirkung auf Mäuse: W., K., W., *Ar.* **255**, 518.

2. **9-Oxy-2-oxo-1.2.3.5.6.7.8.9-oktahydro-chinolin-carbonsäure-(3), 9-Oxy-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2)-carbonsäure-(3)** $C_{10}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C<^{CH_2}>C{=}CH-CH\cdot CO_2H$ / $H_2C-CH_2-C(OH)-NH-CO$

Nitril, 9-Oxy-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) $C_{10}H_{12}O_2N_2 = HNC_9H_{10}O(OH)\cdot CN$. Vgl. β-[2-Oxo-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureamid, Ergw. Bd. X, S. 413.

9-Methoxy-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) $C_{11}H_{14}O_2N_2 = HNC_9H_{10}O(O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von β-[2-Oxo-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureamid mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (SEN-GUPTA, *Soc.* **107**, 1356). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 247°. Unlöslich in Alkalien. — Wird durch Schwefelsäure in eine Säure vom Schmelzpunkt 200—202° übergeführt.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{15}O_4N$.

1. ***9-Oxy-2-oxo-6-methyl-1.2.3.5.6.7.8.9-oktahydro-chinolin-carbonsäure-(3), 9-Oxy-6-methyl-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2)-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot HC<^{CH_2}>C{=}CH-CH\cdot CO_2H$ / $H_2C-CH_2-C(OH)-NH-CO$

Nitril, 9-Oxy-6-methyl-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) $C_{11}H_{14}O_2N_2 = HNC_9H_9O(CH_3)(OH)\cdot CN$. Vgl. β-[6-Oxo-3-methyl-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureamid, Ergw. Bd. X, S. 414.

2. ***9-Oxy-2-oxo-7-methyl-1.2.3.5.6.7.8.9-oktahydro-chinolin-carbonsäure-(3), 9-Oxy-7-methyl-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2)-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C<^{CH_2}>C{=}CH-CH\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot HC-CH_2-C(OH)-NH-CO$

Nitril, 9-Oxy-7-methyl-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) $C_{11}H_{14}O_2N_2 = HNC_9H_9O(CH_3)(OH)\cdot CN$. Vgl. β-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyliden]-α-cyan-propionsäureamid, Ergw. Bd. X, S. 414.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_7O_4N$.

1. ***2-Oxy-3-oxo-indolin-carbonsäure-(2), Indoxanthinsäure*** $C_9H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{CO}_{NH}>C(OH)\cdot CO_2H$

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4<^{CO}_{NH}>C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 372)*. Liefert bei Einw. von kalter Soda-Lösung Dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (KALB, *B.* **44**, 1463).

1-Oxy-2-methoxy-3-oxo-indolin-carbonsäure-(2)-methylester $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_4<^{CO}_{N(OH)}>C(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. HELLER, BOESSNECK, *B.* **55** [1922], 475, 477; RUGGLI, BOLLIGER, LEONHARDT, *Helv.* **6** [1923], 598, 604. — *B.* Beim Behandeln von Isatogensäure-methylester mit methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur oder rascher in der Siedehitze (RUGGLI, *B.* **52**, 7; R., BOLLIGER, *Helv.* **4** [1921], 633). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). Beginnt bei 150° sich zu zersetzen; schmilzt unscharf bei ca. 165° (R.; vgl. a. H., BOE.; R., BOL., L.).

2. ***3-Oxy-2-oxo-indolin-carbonsäure-(3), Dioxindol-carbonsäure-(3)*** $C_9H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{C(OH)\cdot CO_2H}_{NH}>CO$

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4<^{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)}_{NH}>CO$. *B.* Beim Behandeln von Indoxanthinsäureäthylester mit kalter Soda-Lösung (KALB, *B.* **44**, 1463). Beim Kochen von „Hydrocyanisatin" *(Hptw. S. 373)* mit 20%iger alkoh. Salzsäure (K.). — Blättchen (aus Wasser oder Äther). F: ca. 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äther, schwer in Benzol. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Wird durch Alkalien in der Wärme, allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur, in Dioxindol und Kohlendioxyd gespalten.

2-Carboxy-anilid, „Diisatinsäure" $C_{16}H_{12}O_5N_2$ = $C_6H_4<\frac{C(OH)(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)}{NH}>CO$. Zur Konstitution vgl. KALB, *B.* **44**, 1457. — Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt (MARCHLEWSKI, RADCLIFFE, *J. pr.* [2] **58**, 107). — *B.* Bei der Einw. von verd. Natronlauge auf „Dehydroindigodiacetat" $C_6H_4<\frac{CO}{NH}>C(O\cdot CO\cdot CH_3)—C(O\cdot CO\cdot CH_3)<\frac{CO}{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3637) bei gewöhnlicher Temperatur (M., R., *C.* **1898** II, 203; *J. pr.* [2] **58**, 106; vgl. O'NEILL, *Chem. N.* **65**, 124). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Erweicht bei ca. 140° unter Wasserabspaltung; F: 226—227° (M., R.). Leicht löslich in siedendem Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (M., R.). Verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure (M., R.). — Geht bei längerem Erhitzen auf 115° oder beim Kochen mit Wasser in eine amorphe Verbindung $C_{16}H_{10}O_4N_2$ über (M., R.). Gibt mit Brom ein Dibromderivat $C_{16}H_{10}O_5N_2Br_2 + H_2O$ (M., R.). Wird beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge auf 85° in Anthranilsäure, Dioxindol und Kohlendioxyd gespalten (KALB, *B.* **44**, 1459). — $AgC_{16}H_{11}O_5N_2$ (M., R.).

1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{11}H_{11}O_4N$ = $C_6H_4<\frac{C(OH)(CO_2\cdot CH_3)}{N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus Methylanilin und Mesoxalsäure-dimethylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 44). — Krystalle (aus Methanol). F: 217°. Sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Eisessig (M.). — Gibt beim Auflösen in Kalilauge unter Luftzutritt das Kaliumsalz der N-Methyl-isatinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 690) (M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach blauer Farbe (M.).

N-Methyl-O-acetyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{13}H_{13}O_5N$ = $C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot CH_3)}{N(CH_3)}>CO$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 46). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 146°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure, schwer löslich in siedendem Wasser. — Beim Auflösen in Kalilauge unter Luftzutritt entsteht das Kaliumsalz der N-Methyl-isatinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 690).

1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{13}O_4N$ = $C_6H_4<\frac{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)}{N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus Methylanilin und Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 47). — Krystalle (aus Äther). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Benzol (M.). — Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig 1-Methyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (M., *A. ch.* [9] **11**, 49). Liefert beim Behandeln mit Kalilauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre N-Methyl-dioxindol (M., *A. ch.* [9] **11**, 77; vgl. G., M.). Beim Auflösen in Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern entsteht N-Methyl-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 99; vgl. G., M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schieferblauer Farbe (M.).

N-Methyl-O-acetyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{15}O_5N$ = $C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)}{N(CH_3)}>CO$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 48). — Prismen (aus Äther). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. — Beim Auflösen in Kalilauge unter Luftzutritt entsteht das Kaliumsalz der N-Methyl-isatinsäure.

1-Äthyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{15}O_4N$ = $C_6H_4<\frac{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)}{N(C_2H_5)}>CO$. *B.* Aus Äthylanilin und Mesoxalsäure-diäthylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 51). — Krystalle (aus Äther). F: 141°. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Benzol, schwer löslich in Äther (M.). — Gibt beim Bromieren in Eisessig 1-Äthyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (M., *A. ch.* [9] **11**, 54). Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge unter Luftausschluß N-Äthyl-dioxindol (M., *A. ch.* [9] **11**, 80; vgl. G., M.). Beim Auflösen in Natronlauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern entsteht N-Äthyl-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 102; vgl. G., M.). — Gibt eine blaue Indophenin-Reaktion (M.).

N-Äthyl-O-acetyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{17}O_5N$ = $C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)}{N(C_2H_5)}>CO$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 53). — Krystalle (aus Äther). F: 68°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{12}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-4-brom-anilin mit Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig auf dem Wasserbad (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 50). Beim Bromieren von 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester in Eisessig (M., *A. ch.* [9] **11**, 49). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 160°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform und Benzol, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre 1-Methyl-5-brom-dioxindol, bei Luftzutritt und nachfolgendem Ansäuern 1-Methyl-5-brom-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 78, 100).

[Formel: Br·C₆H₃ mit C(OH)·CO₂·C₂H₅ und N(CH₃)·CO]

N-Methyl-O-acetyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{14}O_5NBr = C_6H_3Br{<}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \atop N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 51). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, in Alkohol und Eisessig in der Wärme, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser. — Geht in wäßr. oder alkoh. Kalilauge an der Luft in das Kaliumsalz der N-Methyl-5-brom-isatinsäure über.

1-Äthyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{14}O_4NBr = C_6H_3Br{<}{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5) \atop N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Aus N-Äthyl-4-brom-anilin und Mesoxalsäure-diäthylester in Eisessig (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 54). Beim Bromieren von 1-Äthyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester in Essigsäure, neben viel 1-Äthyl-5-brom-isatin (M.). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, siedendem Wasser und Essigsäure. — Geht schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigsäure sowie beim Auflösen in Alkalien an der Luft und nachfolgenden Ansäuern in 1-Äthyl-5-brom-isatin über (M., *A. ch.* [9] **11**, 54, 103). — Gibt eine violette Indophenin-Reaktion.

N-Äthyl-O-acetyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{16}O_5NBr = C_6H_3Br{<}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \atop N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 55). — Krystalle (aus Benzol). F: 120°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Essigester. — Geht bei Einw. von verd. Kalilauge und Luft in das Kaliumsalz der N-Äthyl-5-brom-isatinsäure über. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

2. 3-Oxy-2-oxo-5-methyl-indolin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)

$C_{10}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH₃·C₆H₃ mit C(OH)·CO₂H und NH·CO]

Methylester $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3\cdot C_6H_3{<}{C(OH)(CO_2\cdot CH_3) \atop NH}{>}CO$. *B.* Aus p-Toluidin und Mesoxalsäure-dimethylester in siedendem Eisessig (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 29). — Prismen (aus Methanol). F: 251°. Löslich in Essigsäure und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol (M.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Natronlauge im Wasserstoff-Strom auf 100° 5-Methyl-dioxindol (M., *A. ch.* [9] **11**, 71; vgl. G., M.). Beim Auflösen in verd. Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern entsteht 5-Methyl-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 91; vgl. G., M.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (M.).

Äthylester $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3\cdot C_6H_3{<}{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5) \atop NH}{>}CO$. *B.* Aus p-Toluidin und Mesoxalsäurediäthylester in siedendem Eisessig (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Essigsäure und Alkohol in der Wärme, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Wasser (M.). Löslich in verd. Ammoniak mit rotgelber Farbe (M.). — Verhält sich gegen Alkalien wie der Methylester (s. o.) (M., *A. ch.* [9] **11**, 71, 91; vgl. G., M.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfänglich rosa und wird dann blau.

O.N-Diacetyl-5-methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{15}H_{15}O_6N = CH_3\cdot C_6H_3{<}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \atop N(CO\cdot CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 30). — Krystalle (aus Methanol). F: 132°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rosa. Gibt eine blaue Indophenin-Reaktion.

O.N - Diacetyl - 5 - methyl - dioxindol - carbonsäure - (3) - äthylester $C_{16}H_{17}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_3 <\frac{C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)}{N(CO \cdot CH_3)}> CO$. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 33). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

3. 3-Oxy-2-oxo-5.7-dimethyl-indolin-carbonsäure-(3), 5.7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

Methylester $C_{12}H_{13}O_4N = (CH_3)_2C_6H_2 <\frac{C(OH)(CO_2 \cdot CH_3)}{NH}> CO$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und Mesoxalsäuredimethylester in siedendem Eisessig (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 34). — Krystalle (aus Methanol oder Essigsäure). F: 260°. Ziemlich schwer löslich in Methanol und kalter Essigsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rosa Farbe.

Äthylester $C_{13}H_{15}O_4N = (CH_3)_2C_6H_2 <\frac{C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)}{NH}> CO$. *B.* Analog dem Methylester (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 36). — Krystalle (aus Alkohol und Essigsäure). F: 216°. Unlöslich in Äther und Benzol, 5mal löslicher in warmem Alkohol als in kaltem. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Kalilauge unter Ausschluß von Luft 5.7-Dimethyl-dioxindol, bei Luftzutritt und nachfolgendem Ansäuern 5.7-Dimethyl-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 72, 92). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

O.N-Diacetyl-5.7-dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{16}H_{17}O_6N = (CH_3)_2C_6H_2 <\frac{C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)}{N(CO \cdot CH_3)}> CO$. *B.* Beim Kochen von 5.7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 35). — Leicht sublimierbare Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 227°. Leicht löslich in Methanol und Essigsäure.

O.N-Diacetyl-5.7-dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{17}H_{19}O_6N = (CH_3)_2C_6H_2 <\frac{C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)}{N(CO \cdot CH_3)}> CO$. *B.* Beim Kochen von 5.7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 38). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204°. Löslich in Äther und Essigsäure. Löslich in 20 Tln. siedendem Alkohol und in 5 Tln. kaltem Alkohol.

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

1. 2-Oxy-3-oxo-indolenin-carbonsäure-(7) (Isatin-carbonsäure-(7)) $C_9H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.3-Dioxo-indolin-carbonsäure-(7), S. 591.

2. 3-Oxy-2-oxo-1.7-trimethylen-indolin-carbonsäure-(3), 1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

Methylester $C_{13}H_{13}O_4N = \begin{matrix} H_2C & \text{—} & C_6H_3\text{—}C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot N & \text{—} & CO \end{matrix}$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und Mesoxalsäuredimethylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 60). — Nadeln (aus Methanol). F: 188°. Löslich in Alkohol und Essigsäure in der Wärme, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther (M.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaßrote, in Braun übergehende Färbung (M.).

Äthylester $C_{14}H_{15}O_4N = \begin{matrix} H_2C & \text{—} & C_6H_3 \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot N & \text{—} & CO \end{matrix}$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1628; M., *A. ch.* [9] **11**, 61). Beim Erwärmen von 3-Cyan-1.7-trimethylen-dioxindol (S. 612) mit alkoh. Salzsäure (M., *C. r.* **166**, 1000; *A. ch.* [9] **11**, 63). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (G., M.; M.,

A. ch. [9] **11**, 61). Leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol und Essigsäure, sehr schwer in Äther und Wasser (M., *A. ch.* [9] **11**, 61). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge unter Luftabschluß 1.7-Trimethylen-dioxindol, bei Luftzutritt und nachfolgendem Ansäuern 1.7-Trimethylen-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 82, 106). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blauviolette, rasch in Braun übergehende Färbung (M., *A. ch.* [9] **11**, 61).

O-Acetyl-1.7-trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{16}H_{17}O_5N$ = H_2C——$C_6H_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $H_2C \cdot CH_2 \cdot N$——CO. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 64). — Krystalle (aus Äther). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Auflösen in Alkali und nachfolgenden Ansäuern 1.7-Trimethylen-isatin.

1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-nitril, 3-Cyan-1.7-trimethylen-dioxindol $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = H_2C——C_6H_3—$C(OH) \cdot CN$ / $H_2C \cdot CH_2 \cdot N$——CO. *B.* Beim Behandeln von 1.7-Trimethylen-isatin mit Kaliumcyanid und Salzsäure (MARTINET, *C. r.* **166**, 1000; *A. ch.* [9] **11**, 63). — Krystalle. — Sehr unbeständig. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure 1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester.

3. **3-Oxy-2-oxo-5-methyl-1.7-trimethylen-indolin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_3-Benzolring mit $C(OH) \cdot CO_2H$, N, CO, H_2C, CH_2, CH_2]

Äthylester $C_{15}H_{17}O_4N$ = H_2C——$C_6H_2(CH_3) \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $H_2C \cdot CH_2 \cdot N$——CO. *B.* Aus 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig auf dem Wasserbad (MARTINET, *C. r.* **166**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 65). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol in der Wärme, sehr schwer in Wasser und Äther (M., *A. ch.* [9] **11**, 66). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge im Wasserstoff-Strom 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol (M., *A. ch.* [9] **11**, 83). Beim Auflösen in verd. Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern entsteht 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 108).

4. **3-Oxy-2-oxo-5-methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-indolin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-dioxindol-carbonsäure-(3)** $C_{14}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_3-Benzolring mit $C(OH) \cdot CO_2H$, N, CO, H_2C, $CH \cdot CH_3$, CH_2]

Äthylester $C_{16}H_{19}O_4N$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $CH_3 \cdot HC$——N——CO. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig auf dem Wasserbad (MARTINET, *C. r.* **166**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 67). — Krystalle (aus Äther). F: 108°. Löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure und Benzol (M., *A. ch.* [9] **11**, 68). — Geht beim Auflösen in Natronlauge an der Luft und nachfolgenden Ansäuern in 5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-isatin über (M., *A. ch.* [9] **11**, 109). — Gibt die Indophenin-Reaktion (M., *A. ch.* [9] **11**, 68).

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$.

1. **β-Oxo-β-[6-oxy-chinolyl-(4)]-propionsäure** $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Chinolinring mit $CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, HO, N]

β-Oxo-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester $C_{15}H_{15}O_4N$ = $NC_9H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester mit Essigsäureäthylester und Natriumäthylat in Benzol im Rohr auf 100° (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 148; Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 268830; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 981). — Nadeln (aus Äther). F: 84—85° (R., P., K.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther,

unlöslich in Wasser; die Lösungen sind gelblich (R., P., K.). — Liefert in Form des Hydrobromids mit 1 Mol Brom in Chloroform die nachfolgende Verbindung (R., P., K.). Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure 6-Methoxy-4-acetyl-chinolin (R., P., K.; Z. & Co.). — $C_{15}H_{15}O_4N + HBr$. Gelbe Krystalle. F: 159—160° (R., P., K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

α-Brom-β-oxo-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester $C_{15}H_{14}O_4NBr = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt das Hydrobromid der vorangehenden Verbindung mit 1 Mol Brom in Chloroform (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 149). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 81—82°. — Unbeständig; wird schnell rötlichgelb. Gibt beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure 6-Methoxy-4-bromacetyl-chinolin. — Hydrobromid. Gelb. F: 129°.

2. **β-Oxo-β-[6-oxy-chinolyl-(4)]-isobuttersäure** $C_{13}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

CO·CH(CH₃)·CO₂H, HO·, N (Formel)

β-Oxo-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-isobuttersäureäthylester $C_{16}H_{17}O_4N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester mit Propionsäureäthylester und Natriumäthylat in Benzol auf dem Wasserbad (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1033; Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 268830; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 980). — Gelbes Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure 6-Methoxy-4-propionyl-chinolin. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138°. — Pikrolonat. Zersetzt sich bei ca. 136°.

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{13}H_9O_4N$.

1. ***3-Oxy-2-oxo-6.7-benzo-indolin-carbonsäure-(3), 6.7-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)*** („α-Naphthodioxindol-3-carbonsäure") $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

C(OH)·CO₂H, NH, CO (Formel)

Methylester $C_{14}H_{11}O_4N = C_{10}H_6\lt{}^{C(OH)(CO_2\cdot CH_3)}_{NH}\gt CO$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Mesoxalsäuredimethylester in siedendem Eisessig (MARTINET, *C. r.* **166**, 851; *A. ch.* [9] **11**, 39). — Blaßrosa Blättchen (aus Methanol und Essigsäure). F: 268°. Schwer löslich in Essigsäure und Chloroform, unlöslich in Benzol und Toluol, löslich in 25—30 Tln. siedendem Methanol (M., *A. ch.* [9] **11**, 39). Löslich in warmem Benzoesäureäthylester; die Lösung wird rasch braun (M., *A. ch.* [9] **11**, 39). — Verhält sich gegen verd. Kalilauge bei Luftzutritt wie der Äthylester (M., *A. ch.* [9] **11**, 95). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein bei 190° schmelzendes Acetylderivat (M., *A. ch.* [9] **11**, 40). — Gibt die Indophenin-Reaktion (M., *A. ch.* [9] **11**, 41).

Äthylester $C_{15}H_{13}O_4N = C_{10}H_6\lt{}^{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)}_{NH}\gt CO$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Mesoxalsäure-diäthylester in siedendem Eisessig (MARTINET, *C. r.* **166**, 851; *A. ch.* [9] **11**, 40). — Blaßrosa Krystalle (aus Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in Chloroform und Essigsäure, schwerer in Toluol und Äther, unlöslich in Petroläther; löslich in ca. 20 Tln. kaltem Alkohol und in ca. 4 Tln. heißem Alkohol (M., *A. ch.* [9] **11**, 41). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Kalilauge im Wasserstoff-Strom 6.7-Benzo-dioxindol (M., *A. ch.* [9] **11**, 76). Beim Auflösen in verd. Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern entsteht 6.7-Benzo-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 95). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein gegen 142° schmelzendes Acetylderivat (M., *A. ch.* [9] **11**, 41). — Gibt eine blaue Indophenin-Reaktion (M., *A. ch.* [9] **11**, 41).

2. ***3-Oxy-2-oxo-4.5-benzo-indolin-carbonsäure-(3), 4.5-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)*** („β-Naphthodioxindol-3-carbonsäure") $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

C(OH)·CO₂H, NH, CO (Formel)

Methylester $C_{14}H_{11}O_4N = C_{10}H_6\lt{}^{C(OH)(CO_2\cdot CH_3)}_{NH}\gt CO$. *B.* Aus β-Naphthylamin und Mesoxalsäure-dimethylester in siedendem Eisessig (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 42). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 315° (M.). Sublimiert von 250° an (M.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln;

löslich in heißem Methanol zu ca. 0,5%, in kaltem Methanol zu ca. 0,17% (M.). — Wird durch Luft schon in alkoh. Lösung zu 4.5-Benzo-isatin oxydiert (M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

Äthylester $C_{15}H_{13}O_4N = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)}{NH}{>}CO$. *B.* Analog dem Methylester (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 43). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Wasser, löslich in Essigsäure (M.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge im Wasserstoff-Strom 4.5-Benzo-dioxindol (M., *A. ch.* [9] **11**, 75). Liefert beim Auflösen in verd. Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern 4.5-Benzo-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 97).

1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{16}H_{15}O_4N = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CO_2\cdot CH_3)}{N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Aus Äthyl-β-naphthylamin und Mesoxalsäuredimethylester in Eisessig auf dem Wasserbad (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 56). — Krystalle (aus Methanol). F: 203°. Löslich in Äther, Benzol und siedender Essigsäure, unlöslich in Wasser, löslich in ca. 10 Tln. heißem Methanol. — Geht in heißer Kalilauge bei Luftzutritt in das Kaliumsalz der [2-Äthylamino-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

N-Äthyl-O-acetyl-4.5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{18}H_{17}O_5N = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot CH_3)}{N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 57). — Krystalle (aus Methanol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure in der Wärme, löslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit unbeständiger violetter Farbe.

1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)}{N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Beim Erwärmen von Äthyl-β-naphthylamin mit Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig auf dem Wasserbad (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 58). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther (M.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge unter Luftabschluß 1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol (M., *A. ch.* [9] **11**, 81). Beim Auflösen in verd. Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern entsteht 1-Äthyl-4.5-benzo-isatin (M., *A. ch.* [9] **11**, 104). — Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist blau (M., *A. ch.* [9] **11**, 59).

N-Äthyl-O-acetyl-4.5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{19}O_5N = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)}{N(C_2H_5)}{>}CO$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 59). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure. — Bräunt sich am Licht. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit unbeständiger violetter Farbe.

h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$.

3-Oxo-2-[4-oxy-phenyl]-indolenin-carbonsäure-(6) $C_{15}H_9O_4N$, Formel I.

3-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-6-cyan-indolenin-1-oxyd, 2-[4-Methoxy-phenyl]-6-cyan-isatogen $C_{16}H_{10}O_3N_2$, Formel II. *B.* Beim Belichten von 2-Nitro-4′-methoxy-

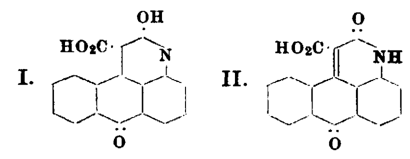
I. HO_2C — CO — N=C·C_6H_4·OH

II. NC — CO — N=C·C_6H_4·O·CH_3 (N→O)

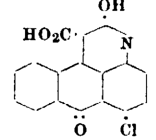
4-cyan-stilbendichlorid in Pyridin-Lösung (PFEIFFER, *A.* **411**, 145). — Nicht ganz rein erhalten. Braunviolette Blätter (aus Pyridin oder Benzoesäureäthylester). F: 257°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, löslich in heißem Eisessig mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe.

i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_4N$.

1. **2-Oxy-4.5(CO)-benzoylen-chinolin-carbonsäure-(3)** bezw. **2-Oxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3)** $C_{17}H_9O_4N$, Formel I bezw. II, **Anthrapyridon-carbonsäure-(3')**, **Pyridanthron-carbonsäure-(3')**. *B.* Aus Malonsäure-äthylester-[anthrachinonyl-(1)]-amid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 440) durch Kochen mit Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern (Höchster Farbw., D. R. P. 250885; *C.* **1912** II, 1319; *Frdl.* **11**, 578). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei raschem Erhitzen und spaltet bei 280° Kohlendioxyd ab. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen in Anthrapyridon über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert schwach.



4-Chlor-anthrapyridon-carbonsäure-(3') $C_{17}H_8O_4NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Malonsäurediäthylester auf 200°, Kochen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern (Höchster Farbw., D. R. P. 250885; *C.* **1912** II, 1319; *Frdl.* **11**, 578). — Orangegelbes Pulver.



2. **7-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin-carbonsäure-(6)**, **7-Oxy-1.2-benzo-acridon-carbonsäure-(6)** $C_{18}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-β-Naphthylamino-2-oxy-terephthalsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 686) auf 280° (LIEBERMANN, *A.* **404**, 319 Anm.). — Grünlichgelbe Nädelchen (aus Aceton). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in Soda-Lösung. Die Lösungen sind orangegelb und fluorescieren grün. — $Ba(C_{18}H_{10}O_4N)_2$. Grüngelb. Unlöslich in Wasser.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

5.6-Dioxy-3-oxo-isoindolin-carbonsäure-(1), **5.6-Dioxy-phthalimidin-carbonsäure-(3)** $C_9H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel.

2-Methyl-5.6-dimethoxy-phthalimidin-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{13}O_5N = (CH_3O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(CO_2H)}>N\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbaminyl-phenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516) bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure oder mit 3%igem Natriumamalgam in verd. Soda-Lösung (MASON, PERKIN, *Soc.* **105**, 2019). — Nadeln (aus Wasser). F: 147—150° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 170—180° 2-Methyl-5.6-dimethoxy-phthalimidin (S. 470).

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

Kryptopidinsäure $C_{18}H_{21}O_7N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von Kryptopin (Syst. No. 4447) mit verd. Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **109**, 835, 894). — Gelbbraune Prismen (aus Wasser). Wird bei 175° dunkel und zersetzt sich bei 185—187°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Methanol und Essigester. Verhält sich beim Titrieren wie eine einbasische Säure. — Gibt in Essigsäure mit konz. Schwefelsäure eine carminrote Färbung, die auf Zusatz von Wasser zunächst orange und dann gelb wird. — $Ag_2C_{18}H_{19}O_7N$. Amorph. Explodiert beim Erhitzen. — $C_{18}H_{21}O_7N + HCl$. Gelbe Krystalle (aus Salzsäure). Wird bei 180° dunkel und zersetzt sich bei 202°. Wird beim Kochen mit Wasser hydrolytisch gespalten. — **Acetat** $C_{18}H_{21}O_7N + C_2H_4O_2$. Krystalle (aus Eisessig). Wird oberhalb 175° dunkel und zersetzt sich bei 197—200°. Fast unlöslich in siedender Essigsäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser zunächst orange und dann gelb wird.

V. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3NS$.

1. **Pyridin-sulfonsäure-(3), Pyridin-β-sulfonsäure** $C_5H_5O_3NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 387)*. *B.* Durch Erhitzen von Pyridin mit Schwefelsäuremonohydrat allein oder in Gegenwart von Vanadinsulfat oder anderen Katalysatoren (MEYER, RITTER, *M.* **35**, 769). — Wird durch längeres Kochen mit Schwefelsäuremonohydrat teilweise zersetzt. Gibt beim Erwärmen mit einer eisenoxydhydrathaltigen Masse (Wiesenerz) auf ca. 350° Ammoniak und Kohlendioxyd (SCHREIBER, *Ch. Z.* **35**, 943).

2. **2-Methyl-pyridin-sulfonsäure-(x), α-Picolin-sulfonsäure-(x)** $C_6H_7O_3NS = NC_5H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Eindampfen von α-Picolin mit Schwefelsäuremonohydrat, zweckmäßig unter Zusatz von Katalysatoren wie Vanadinsulfat oder Ferrisulfat (H. MEYER, RITTER, *M.* **35**, 772). — Krystalle (aus Wasser). — $Ba(C_6H_6O_3NS)_2$. Krystalle (aus Wasser).

2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3NS$.

2-Methyl-indol-Bz-sulfonsäure $C_9H_9O_3NS = HO_3S\cdot C_6H_3<_{NH}^{CH}>C\cdot CH_3$ *(S. 389)*. Gibt mit den Diazoverbindungen von Aminoarylsulfonamiden gelbe Wollfarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 226240; *C.* **1910** II, 1259; *Frdl.* **10**, 807).

3. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3NS$.

Sulfonsäuren $C_9H_7O_3NS$.

1. ***Chinolin-sulfonsäure-(5)*** $C_9H_7O_3NS$, Formel I.

8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_6O_3NIS$, Formel II. *B.* Aus 8-Jod-chinolin und rauchender Schwefelsäure (40% SO_3-Gehalt) (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 64). — Silbergraue Blättchen (aus Wasser). Bleibt beim Erhitzen auf 300° unverändert. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 8-Jod-5-nitro-chinolin (S. 142). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid bezw. Äthyljodid auf 120—140° 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-methylbetain (S. 617) bezw. 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-äthylbetain (S. 617) und 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-äthylester (s. u.). — $NaC_9H_5O_3NIS$. Blättchen. — $AgC_9H_5O_3NIS + {}^1/_2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Färbt sich am Licht rasch dunkel. — $Ba(C_9H_5O_3NIS)_2$. Blättchen.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_3NIS = NC_9H_5I\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-äthylbetain (S. 617) beim Erhitzen des Silbersalzes der 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Äthyljodid im Rohr auf 130—140° (H., F., SCH., *A.* **396**, 66). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 156°.

Chlorid $C_9H_5O_2NClIS = NC_9H_5I \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Phosphorpentachlorid auf 125—130° (H., F., SCH., *A.* **396**, 67). — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Äther oder Chloroform). F: 116°.

Amid $C_9H_7O_2N_2IS = NC_9H_5I \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die äther. Lösung des Chlorids (s. o.) (H., F., SCH., *A.* **396**, 68). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 212°.

Anhydrid des 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-hydroxymethylats, 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-methylbetain $C_{10}H_8O_3NIS = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_9H_5I \cdot SO_2 \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Methyljodid auf 120—130° (H., F., SCH., *A.* **396**, 66). — Gelbliche Blättchen. F: 292° (Zers.).

Anhydrid des 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-hydroxyäthylats, 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-äthylbetain $C_{11}H_{10}O_3NIS = C_2H_5 \cdot \overset{+}{N}C_9H_5I \cdot SO_2 \cdot \overset{-}{O}$. *B.* s. bei 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-äthylester (S. 616). — Blättchen (aus Wasser). F: ca. 340° (Zers.) (H., F., SCH., *A.* **396**, 67).

2. ***Isochinolin - sulfonsäure - (5 oder 8)*** $C_9H_7O_3NS$, Formel I oder II (*S. 396*). Gibt bei der Kalischmelze bei 200° 5(oder 8)-Oxy-isochinolin (S. 223), bei 300° x.x-Dioxy-isochinolin (S. 243) (WEISSGERBER, *B.* **47**, 3180).

I. [Strukturformel: HO_3S, N] II. [Strukturformel: N, HO_3S]

4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3NS$.

Sulfonsäuren $C_{13}H_{13}O_3NS$.

1. ***1.2.3.4 - Tetrahydro - acridin - sulfonsäure - (8?)*** $C_{13}H_{13}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin (S. 159) mit rauchender Schwefelsäure (10% Anhydridgehalt) auf dem Wasserbad (BORSCHE, *A.* **377**, 111). — Prismen (aus Wasser). Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 300°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung.

[Strukturformel: $SO_3H(?)$, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, N]

2. ***1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-sulfonsäure-(x)*** $C_{13}H_{13}O_3NS = NC_{13}H_{12} \cdot SO_3H$. *B.* Neben der vorhergehenden Verbindung und 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-disulfonsäure-(x.x) (S. 618) bei längerem Erwärmen von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140° (BORSCHE, *A.* **377**, 112). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 248—250°.

5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3NS$.

Carbazol-sulfonsäure-(3?) $C_{12}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Carbazol (S. 162) beim Erhitzen mit ca. 1 Mol Schwefelsäuremonohydrat auf 70—170°, evtl. unter vermindertem Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 268787; *C.* **1914** I, 311; *Frdl.* **11**, 168) oder beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) in Nitrobenzol oder anderen Lösungsmitteln (H. F., D. R. P. 275795; *C.* **1914** II, 95; *Frdl.* **12**, 148). Aus Carbazol und Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol (CASSELLA & Co., D. R. P. 260898; *C.* **1913** II, 191; *Frdl.* **11**, 173). — Wird bei ca. 200° dunkel, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Wasser und Aceton (H. F., D. R. P. 268787). — Kondensiert sich mit 4-Nitroso-phenol zu einer tiefblauen Indophenolsulfonsäure (C. & Co.), die beim Behandeln mit Alkalipolysulfiden einen blauen Schwefelfarbstoff liefert (H. F., D. R. P. 295300; *C.* **1917** I, 41; *Frdl.* **12**, 922). — **Natriumsalz.** Blättchen (aus Wasser). Löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 275795; C. & Co.). — **Calciumsalz.** Leicht löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 268787). — **Bariumsalz.** Schuppen (aus Wasser) (C. & Co.). Sehr schwer löslich in Wasser und Essigsäure (H. F., D. R. P. 268787). — **Zinksalz.** Schwer löslich in Wasser, löslich in Essigsäure (H. F., D. R. P. 268787). — **Bleisalz.** Schwer löslich in Wasser, löslich in Essigsäure (H. F., D. R. P. 268787).

[Strukturformel: $SO_3H(?)$, NH]

9-Methyl-carbazol-sulfonsäure-(3?) $C_{13}H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot NC_{12}H_7 \cdot SO_3H$. *B.* Aus N-Methyl-carbazol (S. 164) und konz. Schwefelsäure in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 275795; *C.* **1914** II, 95; *Frdl.* **12**, 148). — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

9-Äthyl-carbazol-sulfonsäure-(3?) $C_{14}H_{13}O_3NS = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_7 \cdot SO_3H$. *B.* Aus N-Äthyl-carbazol (S. 164) beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 150—160° (CASSELLA & Co., D. R. P. 256718; *C.* **1913** I, 974; *Frdl.* **11**, 174) oder beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol (C. & Co., D. R. P. 260898; *C.* **1913** II, 191; *Frdl.* **11**, 173). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 256718, 260898). — Gibt mit 4-Nitrosophenol in Schwefelsäure eine Indophenolsulfonsäure, die bei der Schwefelschmelze einen Schwefelfarbstoff liefert (C. & Co., D. R. P. 256718; Höchster Farbw., D. R. P. 295300; *C.* **1917** I, 41; *Frdl.* **12**, 922). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 256718, 260898). — Calciumsalz. Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 256718). — Bariumsalz. Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 256718).

6-Nitro-carbazol-sulfonsäure-(3?) $C_{12}H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-carbazol (S. 168) und Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 291023; *C.* **1916** I, 777; *Frdl.* **12**, 148). — Liefert beim Erwärmen mit Reduktionsmitteln 6-Amino-carbazol-sulfonsäure-(3?) (S. 686). Gibt mit Natronlauge eine rote Lösung. — Natriumsalz. Gelbe Flocken.

$O_2N \cdot$ [Carbazol-Ring mit NH] $\cdot SO_3H$ (?)

9-Methyl-6-nitro-carbazol-sulfonsäure-(3?) $C_{13}H_{10}O_5N_2S = CH_3 \cdot NC_{12}H_6(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 9-Methyl-3-nitro-carbazol (S. 168) und Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 291023; *C.* **1916** I, 777; *Frdl.* **12**, 148). — Gelb, aus Wasser umlösbar. — $NaC_{13}H_9O_5N_2S$.

B. Disulfonsäuren.

1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_6NS_2$.

1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-disulfonsäure-(x.x) $C_{13}H_{13}O_6NS_2 = NC_{13}H_{11}(SO_3H)_2$. *B.* Neben 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-sulfonsäure-(8?) (S. 617) und 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-sulfonsäure-(x) (S. 617) bei längerem Erwärmen von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140° (BORSCHE, *A.* **377**, 113). — $PbC_{13}H_{11}O_6NS_2$.

2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_6NS_2$.

Disulfonsäuren $C_{12}H_9O_6NS_2$.

1. ***Mit konz. Schwefelsäure hergestellte Carbazol-disulfonsäure-(x.x)*** $C_{12}H_9O_6NS_2 = NC_{12}H_7(SO_3H)_2$. *B.* Aus Carbazol und konz. Schwefelsäure bei 70—75° (SCHWALBE, WOLFF, *B.* **44**, 236; *Soc.* **99**, 105). — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit 48%iger Schwefelsäure auf 120° oder mit Wasser auf 180° Carbazol.

Dichlorid $C_{12}H_7O_4NCl_2S_2 = NC_{12}H_7(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der vorhergehenden Verbindung und Phosphorpentachlorid (SCH., W., *B.* **44**, 236; *Soc.* **99**, 105). — Blättchen (aus Aceton).

Diamid $C_{12}H_{11}O_4N_3S_2 = NC_{12}H_7(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid (s. o.) und Ammoniak (SCH., W., *B.* **44**, 236; *Soc.* **99**, 106). — Besitzt keinen Schmelzpunkt.

2. ***Mit 67%iger Schwefelsäure hergestellte Carbazol-disulfonsäure-(x.x)*** $C_{12}H_9O_6NS_2 = NC_{12}H_7(SO_3H)_2$. *B.* Aus Carbazol und 67%iger Schwefelsäure bei 115° (SCHWALBE, WOLFF, *B.* **44**, 236; *Soc.* **99**, 106). — $K_2C_{12}H_7O_6NS_2$. Nadeln. Wird beim Erhitzen mit 48%iger Schwefelsäure auf 120° oder mit Wasser auf 180° nicht verändert. — Bariumsalz. Ziemlich leicht löslich.

Dichlorid $C_{12}H_7O_4NCl_2S_2 = NC_{12}H_7(SO_2Cl)_2$. F: 102° (SCH., W., *B.* **44**, 236; *Soc.* **99**, 106).

3-Nitro-carbazol-disulfonsäure-(x.x) $C_{12}H_8O_8N_2S_2 = NC_{12}H_6(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-carbazol (S. 168) und 67%iger Schwefelsäure bei 130—140° (SCH., W., *B.* **44**, 237; *Soc.* **99**, 106). — $BaC_{12}H_6O_8N_2S_2$. Gelb, amorph.

3. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-19}O_6NS_2$.

Disulfonsäuren $C_{15}H_{11}O_6NS_2$.

1. ***2-Phenyl-chinolin-disulfonsäure-(x.x)*** $C_{15}H_{11}O_6NS_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(SO_3H)_2$. *B.* Neben der isomeren Disulfonsäure (s. u.) beim Erwärmen von 2-Phenyl-chinolin (S. 175) mit Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbad (MURMANN, *M.* **31**, 1303). — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 250—270° ein Phenol [rote Krystalle; F: 140—141°; schwer löslich in Alkohol und Benzol]. — $CaC_{15}H_9O_6NS_2 + 6H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, mäßig in siedendem Wasser. — $BaC_{15}H_9O_6NS_2 + 6H_2O$. Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 210°. — $ZnC_{15}H_9O_6NS_2 + 5H_2O$. Gelbliche Nadeln.

2. ***2-Phenyl-chinolin-disulfonsäure-(x.x)*** $C_{15}H_{11}O_6NS_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(SO_3H)_2$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — $BaC_{15}H_9O_6NS_2 + 12H_2O$. Verliert an der Luft 1 H_2O, bei 100° 10H_2O, bei 210° 12 H_2O (MURMANN, *M.* **31**, 1303).

C. Trisulfonsäuren.

Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6) $C_{12}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 405*). Konstitution: I. G. Farbenindustrie, Priv.-Mitt. — *B.* Beim Erwärmen von Carbazol mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 258298; *C.* **1913** I, 1481; *Frdl.* **11**, 170) oder mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilberoxyd oder Quecksilbersulfat auf 90—100° (CASSELLA & Co., D. R. P. 275975; *C.* **1914** II, 183; *Frdl.* **12**, 150). — Das Kaliumsalz liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 190—230° 1-Oxy-carbazol-disulfonsäure-(3.6) (S. 620) (B. & Co.). Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 40—50°, Zufügen von Natriumnitrat oder Kaliumnitrat, Erhitzen auf 90—100° und Reduzieren der entstandenen Trinitrocarbazolsulfonsäure erhält man x.x.x-Triamino-carbazol-sulfonsäure-(x) (S. 686) (C. & Co.).

HO3S· NH ·SO3H SO3H

D. Tetrasulfonsäuren.

Carbazol-tetrasulfonsäure-(1.3.6.8) $C_{12}H_9O_{12}NS_4$, s. nebenstehende Formel. Konstitution: I. G. Farbenind., Priv.-Mitt. — *B.* Beim Behandeln von Carbazol mit Schwefelsäuremonohydrat und Erhitzen der entstandenen Disulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure (65% SO_3-Gehalt) auf 90—100° (BAYER & Co., D. R. P. 224952; *C.* **1910** II, 700; *Frdl.* **10**, 146). — Liefert beim Erhitzen mit Ätzkali auf 260° 1.8-Dioxy-carbazol-disulfonsäure-(3.6) (S. 621). — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Calciumsalz. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser.

HO3S· NH ·SO3H HO3S SO3H

E. Oxy-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

2-Oxy-pyridin-sulfonsäure-(5) $C_5H_5O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von 6-Amino-pyridin-sulfonsäure-(3) und Zersetzen der Diazo-Lösung in 20%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50**, 496; *C.* **1923** III, 1021). — $NaC_5H_4O_4NS + 1,5H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 125°. — Calciumsalz. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser.

b) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 407*). *B.* Aus Loretin bei längerem Kochen mit Anilin oder Phenetidin in Wasser (G. COHN, *J. pr.* [2] **83**, 503). — Gelbe Blättchen (C.). — Gibt bei Behandlung mit Hexamethylentetramindibromid (Ergw. Bd. I, S. 308) 7-Brom-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (J. D. RIEDEL, D. R. P. 298638; *C.* **1917** II, 344; *Frdl.* **13**, 819). — Fluoresciert in konz. Schwefelsäure blau (C.).

Eine wahrscheinlich als 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) anzusehende Verbindung entsteht aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) (S. 556) und konz. Schwefelsäure bei 150° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **49**, 16). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 295—300°.

7-Jod-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5), Loretin $C_9H_6O_4NIS$, s. nebenstehende Formel (*S. 408*). Liefert beim Kochen mit Anilin oder Phenetidin in Wasser 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (s. o.) (COHN, *J. pr.* [2] **83**, 503).

c) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

1-Oxy-carbazol-disulfonsäure-(3.6) $C_{12}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. Konstitution: I. G. Farbenind., Priv.-Mitt. — *B.* Beim Verschmelzen des Kaliumsalzes der Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6) (S. 619) mit Ätzkali bei 190—230° (BAYER & Co., D. R. P. 258298; *C.* **1913** I, 1481; *Frdl.* **11**, 170). — Kaliumsalz. Krystalle. Löslich in Wasser. Gibt beim Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure auf 180° unter Druck 1-Oxy-carbazol (S. 228). Kuppelt mit Diazoverbindungen.

d) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$.

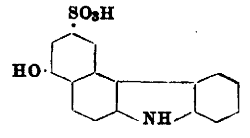
Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{16}H_{11}ON$.

1. *Sulfonsäure des 3'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazols]* $C_{16}H_{11}ON$.

3'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazol]-sulfonsäure-(5') $C_{16}H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von 7-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 753) mit Phenylhydrazin, überschüssiger $NaHSO_3$-Lösung und etwas Natronlauge auf dem Wasserbad und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 234338; *C.* **1911** I, 1661; *Frdl.* **10**, 907). — Krystallinisch. — Gibt mit Anilin und mit p-Toluidin schwer lösliche Salze. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co.

2. *Sulfonsäure des 6'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazols]* $C_{16}H_{11}ON$.

6'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazol]-sulfonsäure-(4') $C_{16}H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 750) analog der vorhergehenden Verbindung (KALLE & Co., D. R. P. 228959; *C.* **1911** I, 105; *Frdl.* **10**, 905). — Öl. Sehr leicht löslich in Wasser. — Liefert mit Anilin und p-Toluidin schwer lösliche Salze. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co.



2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

1.8-Dioxy-carbazol-disulfonsäure-(3.6) $C_{12}H_9O_8NS_2$, s. nebenstehende Formel. Konstitution: I. G. Farbenind., Priv.-Mitt. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Carbazol-tetrasulfonsäure-(1.3.6.8) (S. **619**) mit Ätzkali auf 260° (BAYER & Co., D. R. P. 224952; *C.* **1910** II, 700; *Frdl.* **10**, 146). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol. — Kaliumsalz. Blättchen mit $4H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung fluoresciert auf Zusatz von Ammoniak grünlich. Chlorkalk-Lösung erzeugt eine olivgrüne Färbung, die durch einen Überschuß verschwindet. Eisenchlorid färbt blaugrün, im Überschuß olivgrün.

HO_3S · · SO_3H NH HO OH

b) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_2N$.

3'.6''-Dioxy-9-phenyl-9.10-dihydro-[dibenzo-1'.2':3.4;1''.2'':5.6-acridin]-tetrasulfonsäure-(2.7.5'.4'') $C_{27}H_{19}O_{14}NS_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Trinatrium-monoammoniumsalz entsteht beim Kochen des Mononatriumsalzes der 8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 755) mit Benzaldehyd in Wasser (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 169). — $Na_3(NH_4)C_{27}H_{15}O_{14}NS_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die Lösung wird durch Alkali tiefrot. Gibt bei Einw. von Tetrazodiphenyl in alkal. Lösung grüne Farbstoffe.

C_6H_5 CH HO_3S SO_3H NH HO_3S OH HO SO_3H

3. Sulfonsäuren der Tetraoxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$.

Corydalinsulfonsäure $C_{22}H_{27}O_7NS = NC_{17}H_{11}(CH_3)(O\cdot CH_3)_4\cdot SO_3H$. Zur Konstitution der nachfolgenden Verbindungen vgl. LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 136; GADAMER, *C.* **1919** I, 951.

a) Rechtsdrehende Corydalinsulfonsäure, d-Corydalinsulfonsäure *(S. 412)*. *B.* Bei der Reduktion von l-Dehydrocorydalinsulfonsäure (S. **622**) mit Zink und verd. Schwefelsäure, neben l-Mesocorydalinsulfonsäure (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 184). — Blättchen. F: ca. 280° (Zers.); sehr schwer löslich in Methanol, Aceton, Chloroform und Essigester (G., *Ar.* **254**, 301). — Liefert bei der Oxydation mit siedender alkoholischer Jod-Lösung (G., *Ar.* **254**, 304) oder mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung l-Dehydrocorydalinsulfonsäure (S. 622) (L., *Ar.* **256**, 181). Wird bei der Kalischmelze tiefgreifend zersetzt (G., *Ar.* **254**, 298). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D$: +150,3° (Wasser; c = 2) (G., *Ar.* **254**, 301), +151,2° (Wasser; c = 2) (L.).

b) Linksdrehende Corydalinsulfonsäure, l-Corydalinsulfonsäure. *B.* Durch Spaltung der dl-Corydalinsulfonsäure (s. u.) mit Hilfe des Brucinsalzes (GADAMER, *Ar.* **254**, 302). — Blättchen. — Kaliumsalz. $[\alpha]_D$: —153,5° (Wasser; c = 1,9). — Brucinsalz. Blättrige Krystalle mit $4H_2O$ (aus verd. Alkohol).

c) Inakt. Corydalinsulfonsäure, dl-Corydalinsulfonsäure. *B.* Aus dl-Corydalin (S. 257) und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (GADAMER, *Ar.* **254**, 302). — Blättchen. F: oberhalb 300°. — Liefert bei der Oxydation mit Mercuriacetat in siedender essigsaurer Lösung dl-Dehydrocorydalinsulfonsäure (S. **622**) (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 183).

d) d-Mesocorydalinsulfonsäure. *B.* Aus d-Mesocorydalin (S. 257) und konz. Schwefelsäure (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 175). — Amorphes Pulver. — Bildet bei der Oxydation mit Mercuriacetat bei 75° d-Dehydrocorydalinsulfonsäure (S. **622**) und ein linksdrehendes, amorphes Nebenprodukt.

e) l-Mesocorydalinsulfonsäure. *B.* Aus l-Mesocorydalin (S. 257) und kalter konzentrierter Schwefelsäure (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 175). Durch Reduktion von l-Dehydrocorydalinsulfonsäure (S. **622**) mit Zink und verd. Schwefelsäure, neben d-Corydalinsulfonsäure (s. o.) (L., *Ar.* **256**, 184). — Prismen mit $5H_2O$. — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +22,5° (Wasser; c = 1).

f) Inakt. Mesocorydalinsulfonsäure, dl-Mesocorydalinsulfonsäure. *B.* Aus dl-Mesocorydalin und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (GADAMER, *Ar.* **254**, 303). — Nadeln. — Liefert bei der Oxydation mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung bei 80° dl-Dehydromesocorydalinsulfonsäure und andere Produkte (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 180).

b) Sulfonsäuren der Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$.

Papaverinsulfonsäure $C_{20}H_{21}O_7NS = NC_{16}H_8(OCH_3)_4 \cdot SO_3H$. Nadeln (aus Wasser). F: 288—290° (Zers.) (ZAHN, *Bio. Z.* **68**, 467). — Verhalten im tierischen Organismus: Z.

4. Sulfonsäuren der Pentaoxy-Verbindungen.

Dehydrocorydalinsulfonsäure $C_{22}H_{25}O_8NS = NC_{17}H_8(CH_3)(OH)(O \cdot CH_3)_4 \cdot SO_3H$ bezw. $HO \cdot NC_{17}H_8(CH_3)(O \cdot CH_3)_4 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *C.* **1919** I, 951; s. auch bei Dehydrocorydalin (S. 261).

a) Rechtsdrehende Dehydrocorydalinsulfonsäure, d-Dehydrocorydalinsulfonsäure. *B.* Bei der Oxydation von d-Corydalinsulfonsäure (S. 621) mit siedender alkoholischer Jod-Lösung (G., *Ar.* **254**, 304) oder von d-Mesocorydalinsulfonsäure (S. 621) mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung bei 75°, neben einer amorphen, linksdrehenden Verbindung (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 176). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D$: +105° (Alkohol; c = 2) (L.) Verhält sich gegenüber Lackmus neutral (L.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Fluorescenz (G.).

b) Linksdrehende Dehydrocorydalinsulfonsäure, l-Dehydrocorydalinsulfonsäure. *B.* Durch Oxydation von d-Corydalinsulfonsäure (S. 621) mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 181). — Fast farblose Nadeln oder Prismen (aus Wasser). $[\alpha]_D$: —106° (Alkohol; c = 1). — Wird durch Zink und verd. Schwefelsäure zu d-Corydalinsulfonsäure und l-Mesocorydalinsulfonsäure reduziert (L., *Ar.* **256**, 184).

c) Inakt. Dehydrocorydalinsulfonsäure, dl-Dehydrocorydalinsulfonsäure. *B.* Bei der Oxydation von dl-Corydalinsulfonsäure oder von dl-Mesocorydalinsulfonsäure mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung bei 80° (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 180, 183). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). Ist in Wasser schwerer löslich als die akt. Komponenten.

F. Oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

Oxindol-sulfonsäure-(6) $C_8H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-4-sulfo-phenylessigsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 101) mit Eisenspänen und siedender Essigsäure (HAUSMANN, D. R. P. 289028; *C.* **1916** I, 194; *Frdl.* **12**, 251). — Liefert mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen Monoazo- bezw. Disazofarbstoffe (H., D. R. P. 291906; *C.* **1916** I, 1212; *Frdl.* **13**, 480). — Natriumsalz. Säulen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; gibt mit salpetriger Säure (nicht näher beschriebenes) Isatin-sulfonsäure-(6)-oxim-(3) (D. R. P. 289028).

[Formel: $HO_3S \cdot C_6H_3 <^{CH_2}_{NH}> CO$]

2. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}ON$.

1. ***Sulfonsäure des 2-Phenyl-indoxyls*** $C_{14}H_{11}ON$.

2-Phenyl-indoxyl-sulfonsäure-(2) (?) $C_{14}H_{11}O_4NS = C_6H_4<^{CO}_{NH}>C(C_6H_5) \cdot SO_3H$ (?). — Kaliumsalz $KC_{14}H_{10}O_4NS + 2H_2O$. *B.* Aus 3-Oxo-2-phenyl-indolenin durch Behandlung mit Natriumdisulfit und Zusatz von Kaliumchlorid zu der Lösung (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2161). Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Kaliumchlorid-Lösung.

2. ***Sulfonsäure des 3-Phenyl-phthalimidins*** $C_{14}H_{11}ON$.

[3-Phenyl-phthalimidin]-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{11}O_4NS = (C_{14}H_{10}ON)SO_3H$. *B.* Bei 4-stündigem Erhitzen von 3-Phenyl-phthalimidin (S. 314) mit konz. Schwefelsäure auf 160° bis 170° (ROSE, *Am. Soc.* **33**, 390). — $Ba(C_{14}H_{10}O_4NS)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser).

3. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON$.

6-Nitro-3-oxo-2-[4-sulfo-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[4-sulfo-phenyl]-isatogen $C_{14}H_8O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Pyridinsalz entsteht bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von α(oder α')-Chlor-2'.4'-dinitro-stilben-sulfonsäure-(4) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 43) in wäßr. Pyridin (PFEIFFER, *A.* **411**, 140). — Feurigrot. — Pyridinsalz $C_{14}H_8O_7N_2S + C_5H_5N$. Rote Blättchen (aus wäßr. Pyridin). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Chloroform und Benzol. Gibt bei 120° das Pyridin ab.

$O_2N \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO \\ N(:O) \end{matrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

G. Oxy-oxo-sulfonsäuren.

1-Methoxy-acridon-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{11}O_5NS = NC_{13}H_7O(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 653) und konz. Schwefelsäure (KLIEGL, FEHRLE, *B.* **47**, 1637). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 240—245° (Zers.). Mäßig löslich in warmem Wasser. Fluoresciert in Alkohol mit blauvioletter, in Alkali, konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure mit grüner Farbe. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Silbersalz. Blaßgelbe Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{10}O_5NS)_2$. Krystalle (aus Wasser).

H. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N$.

1. Sulfonsäure der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{16}H_{11}O_2N$.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(x) $C_{16}H_{11}O_5NS = NC_9H_4(C_6H_5)(CO_2H) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (S. 518) bei längerem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure (7% SO_3-Gehalt) auf 175° bis 190° oder beim Behandeln mit Schwefeltrioxyd-Dampf bei 40—45° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 270994; *C.* **1914** I, 1130; *Frdl.* **11**, 972). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Löslich in warmem Wasser, Alkalien und heißen verdünnten Mineralsäuren, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser.

2. Sulfonsäure der 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{17}H_{13}O_2N$.

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(x) $C_{17}H_{13}O_5NS = NC_9H_3(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (S. 520) analog der vorhergehenden Verbindung (Ch. F. SCHERING, D. R. P. 270994; *C.* **1914** I, 1130; *Frdl.* **11**, 972). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis 250°. Löslich in heißem Wasser, Alkalien und heißen verdünnten Säuren, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

VI. Amine.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_nH_{2n+2}N_2$.

1. **4-Amino-piperidin** $C_5H_{12}N_2 = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{——}NH\text{——}CH_2 \end{array}$. *B.* Aus 4-Amino-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (EMMERT, DORN, *B.* **48**, 691; KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 961). — Hygroskopisch; erwärmt sich stark beim Zufügen von Wasser; reagiert stark alkalisch (K., N.). — $C_5H_{12}N_2 + 2HCl$. F: 332—335° (Zers.) (E., D.), 333—334° (Zers.) (K., N.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (E., D.; K., N.). — $C_5H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbrot. Mäßig löslich in Wasser und Alkohol (K., N.). — $C_5H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Ockergelbe Krystalle (aus Alkohol) (K., N.), Prismen (aus Wasser) (E., D.). F: 266—267° (Zers.); sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser (K., N.).

2. Amine $C_8H_{18}N_2$.

1. *4-Aminomethyl-3-äthyl-piperidin* $C_8H_{18}N_2 = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot NH_2)\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\text{———}NH\text{———}CH_2 \end{array}$

B. Aus Cincholoipon-hydrazid (S. 487) beim Behandeln mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure unter Kühlung, Kochen des Reaktionsgemisches und Erhitzen des erhaltenen Öls mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 130—150° (RABE, *B.* **49**, 2755). Beim Behandeln von Cincholoipon-hydrazid mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung unter Kühlung, Kochen des Reaktionsgemisches, Eindampfen der wäßr. Lösung und Erhitzen des erhaltenen salzsauren N.N'-Bis-{[3-äthyl-piperidyl-(4)]-methyl}-harnstoffs mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130—150° (R., *B.* **49**, 2756). — Kp_{12}: 110° (korr.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{19}$: +26,0° (Alkohol; c = 5,5). — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 205°. — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 255°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. *4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin* $C_8H_{18}N_2 = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{——}NH\text{——}C(CH_3)_2 \end{array}$

a) ***Bei 25—26° schmelzendes 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin, α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin]*** $C_8H_{18}N_2 = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{——}NH\text{——}C(CH_3)_2 \end{array}$ *(S. 421).* *B.* Zur Bildung aus 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim durch Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure vgl. HARRIES, *A.* **417**, 135. Entsteht neben ungefähr gleichen Mengen der β-Form (s. u.) aus 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H., *A.* **417**, 136). — Liefert beim Behandeln mit Kohlendioxyd in Äther das α-{[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-carbamidsaure} Salz des α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] (S. 625) (H., *A.* **417**, 150). Bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester in Äther entsteht das Hydrochlorid des α-{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-carbamidsäure-äthylesters} (H., *A.* **417**, 148). Bei der Reaktion des Hydrochlorids mit Kaliumcyanat in Wasser bildet sich α-{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} (H., *A.* **417**, 156). Beim Behandeln von α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] mit Thiophosgen in Äther unter Kühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf ca. 120° erhält man α-{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoff} (H., *A.* **417**, 147).

α - [1 - Benzoyl - 4 - benzamino - 2.2.6 - trimethyl - piperidin] $C_{22}H_{26}O_2N_2$ = H_2C—$CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)$—$CH_2$ / $CH_3\cdot HC$——$N(CO\cdot C_6H_5)$——$C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit 3 Mol Benzoylchlorid in Natronlauge (HARRIES, *A.* **417**, 153). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 192—193°. Fast unlöslich in heißem Wasser.

α-[1 - Carbäthoxy - 4 - amino - 2.2.6 - trimethyl - piperidin] $C_{11}H_{22}O_2N_2$ = H_2C—$CH(NH_2)$—CH_2 / $CH_3\cdot HC\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Carbäthoxy-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4)-oxim beim Erwärmen mit Natriumamalgam in Alkohol + Essigsäure (HARRIES, *A.* **417**, 116, 165). — Kp_{12}: 160°; $Kp_{0,5}$: 125—130°. — Pikrat $C_{11}H_{22}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$.

α - {[2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - carbamidsäure} $C_9H_{18}O_2N_2$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CO_2H)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC$——NH——$C(CH_3)_2$. *B.* Das α-{[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-carbamidsaure} Salz des α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] (s. u.) entsteht aus α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Kohlendioxyd in Äther (HARRIES, *A.* **417**, 150). — Salz des α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] $C_9H_{18}O_2N_2 + C_8H_{18}N_2$. Hygroskopischer Niederschlag. F: 112°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

α-{[2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - carbamidsäure - äthylester} $C_{11}H_{22}O_2N_2$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC$——NH——$C(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (HARRIES, *A.* **417**, 148). — Kp_{12}: 148—150°. — $C_{11}H_{22}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. F: 244° bis 245°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Essigester. — Pikrat $C_{11}H_{22}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 208—209°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Essigester.

α - {[2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - harnstoff} $C_9H_{19}ON_3$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC$——NH——$C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] beim Behandeln mit Kaliumcyanat in Wasser und Versetzen des in Wasser aufgenommenen Reaktionsprodukts mit Natronlauge (HARRIES, *A.* **417**, 156). — Hygroskopische Blättchen (aus Essigester). F: 55° (unscharf). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen auf 150—200° in α-{N.N′-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} über. — $C_9H_{19}ON_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 278°, ohne zu schmelzen.

α - {N - Phenyl - N′ - [2.2.6 - trimethyl - piperidyl - (4)] - harnstoff} $C_{15}H_{23}ON_3$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC$——NH——$C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] bei Einw. von Phenylisocyanat in Benzol (HARRIES, *A.* **417**, 154). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 211—212°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol).

α - {N.N′ - Bis - [2.2.6 - trimethyl - piperidyl - (4)] - harnstoff} $C_{17}H_{34}ON_4$ = $\left[CH_3\cdot HC—CH_2—CH\cdot NH— \;/\; HN\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\right]_2 CO$. *B.* Aus α-{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} beim Erhitzen auf 150—200° (HARRIES, *A.* **417**, 157). — $C_{17}H_{34}ON_4 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Krystalle.

α - {N - Phenyl - N′ - [2.2.6 - trimethyl - piperidyl - (4)] - thioharnstoff} $C_{15}N_{23}N_3S$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC$——NH——$C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] bei Einw. von Phenylsenföl in Äther + Petroläther (HARRIES, *A.* **417**, 154). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 110°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und Essigester. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser). — Pikrat. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

α - {N.N′ - Bis - [2.2.6 - trimethyl - piperidyl - (4)] - thioharnstoff} $C_{17}H_{34}N_4S$ = $\left[CH_3\cdot HC—CH_2—CH\cdot NH— \;/\; HN\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\right]_2 CS$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus den beiden α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäuren beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol (HARRIES, *A.* **417**, 139, 141; ORTHNER, *A.* **456** [1927], 230, 249). Aus α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-

piperidin] beim Behandeln mit Thiophosgen in Äther unter Kühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf ca. 120° (H., *A.* **417**, 147). — Prismen (aus Essigester). F: 205—206° (H.). — Hydrochlorid. Krystalle. Löslich in Wasser (H.). — $C_{17}H_{34}N_4S + 2HI$. Stäbchen (aus Wasser) (H.). — Acetat. F: ca. 192° (H.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

α - [2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - dithiocarbamidsäure $C_9H_{18}N_2S_2$ = $H_2C \cdot CH(NH \cdot CS_2H) \cdot CH_2$ / $CH_3 \cdot HC$———NH———$C(CH_3)_2$.

α) Niedrigerschmelzende Form, a-{α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} *(S. 421)*. Geht beim Umlösen aus Wasser, Alkohol oder Acetonitril in b-{α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} über (ORTHNER, *A.* **456** [1927], 229). Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des α-{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs} (HARRIES, *A.* **417**, 139; vgl. O., *A.* **456** [1927], 230, 249).

β) Höherschmelzende Form, b-{α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} *(S. 421)*. *B.* Aus a-{α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} beim Umlösen aus Wasser, Alkohol oder Acetonitril (ORTHNER, *A.* **456** [1927], 229). — Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des α-{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs} (HARRIES, *A.* **417**, 141; vgl. O., *A.* **456** [1927], 230, 249) und daneben N.N'-Thiocarbonyl-[4-amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] *(Hptw., Syst. No. 3564)* (H.).

b) ***Flüssiges 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin, β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin]*** $C_8H_{18}N_2$ = $H_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2$ / $CH_3 \cdot HC$——NH——$C(CH_3)_2$ *(S. 422)*. *B.* Zur Bildung bei der Reduktion von 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure vgl. HARRIES, *A.* **417**, 135. Entsteht neben ungefähr gleichen Mengen α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] aus 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HARRIES, *A.* **417**, 136). — Reagiert mit Kohlendioxyd, mit Chlorameisensäureäthylester und mit Kaliumcyanat analog dem α-Isomeren (HARRIES, *A.* **417**, 151, 152, 160). Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff entsteht in äther. Lösung die niedrigerschmelzende, in alkoh. Lösung die höherschmelzende Form der β-{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} (ORTHNER, *A.* **456** [1927], 250).

β - [1-Benzoyl - 4 - benzamino - 2.2.6 - trimethyl - piperidin] $C_{22}H_{26}O_2N_2$ = H_2C—$CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)$—$CH_2$ / $CH_3 \cdot HC$——$N(CO \cdot C_6H_5)$———$C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (HARRIES, *A.* **417**, 157). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Benzol). F: 210—211°. Das Krystallwasser entweicht nicht bei hoher Temperatur. Löst sich in 18 Tln. siedendem Benzol.

β - {[2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - carbamidsäure} $C_9H_{18}O_2N_2$ = $H_2C \cdot CH(NH \cdot CO_2H) \cdot CH_2$ / $CH_3 \cdot HC$———NH———$C(CH_3)_2$. *B.* Das β-{[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-carbamidsaure} Salz des β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] (s. u.) entsteht aus β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Kohlendioxyd in Äther (HARRIES, *A.* **417**, 152). — Salz des β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] $C_9H_{18}O_2N_2 + C_8H_{18}N_2$. Hygroskopischer Niederschlag. F: 92°. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther.

β - {[2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - carbamidsäure - äthylester} $C_{11}H_{22}O_2N_2$ = $H_2C \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2$ / $CH_3 \cdot HC$————NH————$C(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (HARRIES, *A.* **417**, 151). — Krystalle. F: 68°. Kp_{12}: 151—152°. — $C_{11}H_{22}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. F: 253° bis 254° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Essigester. — Pikrat $C_{11}H_{22}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 164—165°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

β - {[2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - harnstoff} $C_9H_{19}ON_3$ = $H_2C \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2$ / $CH_3 \cdot HC$————NH————$C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] bei Einw. von Kaliumcyanat in Wasser und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (HARRIES, *A.* **417**, 160). — Krystalle (aus Essigester). F: 170° bis 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen auf 240° in β-{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} über. — $C_9H_{19}ON_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser;

löst sich in 50 Tln. siedendem Alkohol. — Hydrobromid. Blättchen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 200°. Leicht löslich in Wasser. — Hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol). — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. — Pikrat. Krystalle.

β-{N-Phenyl-N'-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} $C_{15}H_{23}ON_3$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC$ —— NH —— $C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] bei Einw. von Phenylisocyanat in Äther (HARRIES, *A.* **417**, 158). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther), Würfel mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). Schmilzt unscharf zwischen 130° und 138°.

β-{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} $C_{17}H_{34}ON_4$ = $[CH_3\cdot HC—CH_2—CH\cdot NH—$ / $HN\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2]_2 CO$. *B.* Aus β-{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} beim Erhitzen auf 240° (HARRIES, *A.* **417**, 162). — Krystalle mit 1 H_2O (bei 105°) (aus Äther + Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 155° und 160°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure).

β-{N-Phenyl-N'-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoff} $C_{15}H_{23}N_3S$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC$ —— NH —— $C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] bei Einw. von Phenylsenföl in Äther (HARRIES, *A.* **417**, 160). — Krystalle (aus Benzol). F: 160° bis 161°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Würfel. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Krystalle.

β-{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoff} $C_{17}H_{34}N_4S$ = $[CH_3\cdot HC—CH_2—CH\cdot NH—$ / $HN\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2]_2 CS$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus niedrigerschmelzender sowie aus höherschmelzender β-{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} bei Einw. von Jod in verd. Alkohol (HARRIES, *A.* **417**, 143; ORTHNER, *A.* **456** [1927], 250). — Krystalle (aus Essigester). F: 166—167° (H.; O.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol und Toluol (H.). — Acetat. Hygroskopische Nadeln (H.).

β-{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} $C_9H_{18}N_2S_2$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CS_2H)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC$ —— NH —— $C(CH_3)_2$ (*S. 422*). Existiert in zwei isomeren Formen (ORTHNER, *A.* **456** [1927], 230, 250; vgl. HARRIES, *A.* **417**, 142).

α) Niedrigerschmelzende Form, a-{β-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure}. *B.* Aus β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in Äther (ORTHNER, *A.* **456** [1927], 250). — F: 183—184° (O.; vgl. HARRIES, *A.* **417**, 142). — Geht beim Umlösen aus Wasser, Alkohol oder Acetonitril in b-{β-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} über (O.). Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des β-{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs}.

β) Höherschmelzende Form, b-{β-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure}. *B.* Aus β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (ORTHNER, *A.* **456** [1927], 250). Aus a-{β-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} beim Umlösen aus Wasser, Alkohol oder Acetonitril (O.). — F: 197° (O.; vgl. HARRIES, *A.* **417**, 142). — Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des β-{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs}.

3. Amine $C_9H_{20}N_2$.

1. ***3-[δ-Amino-butyl]-piperidin*** $C_9H_{20}N_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH_2$.

3-[δ-Methylamino-butyl]-piperidin, Oktahydrometanicotin $C_{10}H_{22}N_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH_2$ (*S. 424*). *B.* Aus 3-[δ-Methylamino-butyl]-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (MAASS, ZABLINSKI, *B.* **47**, 1170).

2. ***4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin*** $C_9H_{20}N_2$ = $H_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C$ —— NH —— $C(CH_3)_2$. *B.* Aus Triacetonamin-oxim (S. 273) durch Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (HARRIES, *A.* **417**, 118, 119). — Krystalle. F: 16—18°. Kp_7: 79°. — $C_9H_{20}N_2 + 2\,HCl$.

Krystalle (aus Alkohol + Äther). Löslich in 8,5 Tln. siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_9H_{20}N_2$ + 2HBr. Krystalle (aus Alkohol + Äther).

4-Acetamino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_{11}H_{22}ON_2$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C$——NH——$C(CH_3)_2$. *B.* Das Acetat (s. u.) entsteht aus 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin bei Einw. von Acetanhydrid (HARRIES, *A.* **417**, 120. — Krystalle (aus Äther). F: 120°. Kp_{6-8}: 161—163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Acetat. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 205°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

N.N'-Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoff $C_{19}H_{38}N_4S$ = $[(CH_3)_2C—CH_2—CH\cdot NH— / HN\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2]_2CS$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus niedrigerschmelzender sowie aus höherschmelzender [2.2.6.6-Tetramethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure bei Einw. von Jod in verd. Alkohol (HARRIES, *A.* **417**, 123; vgl. ORTHNER, *A.* **456** [1927], 251). — Tafeln (aus Alkohol). F: 170°; schwer löslich in Wasser und Äther; leicht löslich in Alkohol (H.). — Beständig gegen siedende Alkalien; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 130—140° erhält man 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin (H.). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — Hydrojodid. Stäbchen oder Prismen. Schmilzt oberhalb 280° (H.). Löslich in Wasser.

[2.2.6.6-Tetramethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure $C_{10}H_{20}N_2S_2$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CS_2H)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C$——NH——$C(CH_3)_2$. Existiert in zwei isomeren Formen; Deutung dieser Isomerie: ORTHNER, *A.* **456** [1927], 238; vgl. dagegen FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1153.

α) Niedrigerschmelzende Form, a-[2.2.6.6-Tetramethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure. *B.* Aus 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin bei Einw. von 1 Mol Schwefelkohlenstoff in Äther (HARRIES, *A.* **417**, 122; ORTHNER, *A.* **456** [1927], 251); bei Anwendung von weniger als 1 Mol Schwefelkohlenstoff entsteht das a-[2.2.6.6-tetramethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsaure Salz des 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidins (s. u.) (H.). — Krystalle. F: 180° (H.; O.). — Geht beim Erhitzen mit Wasser in die höherschmelzende Form über (H.; O.). Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des N.N'-Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs (H.). — Salz des 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidins $C_{10}H_{20}N_2S_2 + C_9H_{20}N_2$. Krystalle. F: 154° (H.).

β) Höherschmelzende Form, b-[2.2.6.6-Tetramethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form durch Erhitzen in Wasser (HARRIES, *A.* **417**, 123; ORTHNER, *A.* **456** [1927], 251). — Krystalle. F: 205° (H.; O.). — Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des N.N'-Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs (H.; O.).

4. 4-Amino-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin $C_{11}H_{24}N_2$ = $H_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC$—NH—$C(CH_3)_2$ (*S. 425*). *B.* {Bei der Reduktion von 2.2-Dimethyl-6-isobutyl-piperidon-(4)-oxim ... (HARRIES, D.R.P. 99004; *C.* **1898** II, 1190; *Frdl.* **5**, 783}; *A.* **417**, 129). — $C_{11}H_{24}N_2$ + 2HCl. Hygroskopische Flocken (aus Alkohol + Äther). 1 g löst sich in 2,6 g siedendem Alkohol. — Hydrobromid. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

4-Acetamino-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin $C_{13}H_{26}ON_2$ = $H_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot HC$——NH——$C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin bei Einw. von Acetanhydrid und Zersetzung des entstandenen Acetats (HARRIES, *A.* **417**, 130). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 143—144°.

2. Monoamine $C_nH_{2n-2}N_2$.

2.2.3-Trimethyl-5-[α-amino-isopropyl]-pyrrolenin oder **5-Amino-2.2.3.5.6-pentamethyl-2.5-dihydro-pyridin** $C_{10}H_{18}N_2$ = $HC=C\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot C:N\cdot C(CH_3)_2$ oder $(H_2N)(CH_3)C\cdot CH:C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C:N\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Neben 2.2.3.5.5.6-Hexamethyl-2.5-dihydro-pyrazin aus 2-Amino-2-methyl-butanon-(3) beim Behandeln mit überschüssiger Kalilauge (GABRIEL, *B.* **44**, 68). — Flüssig. — $C_{10}H_{18}N_2$ + 2HCl + H_2O. Krystalle (aus

20%iger Salzsäure oder aus Alkohol). F: 171—172°. — Chloroaurat. Nadeln. — $C_{10}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Ziemlich leicht löslich. — Pikrat. Nadeln. F: 198°.

Benzoylderivat $C_{17}H_{22}ON_2 = NC_{10}H_{16}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 105° (GABRIEL, *B.* **44**, 69).

3. Monoamine $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Amine $C_5H_6N_2$.

1. ***2-Amino-pyridin, α-Pyridylamin*** bezw. ***α-Pyridon-imid*** $C_5H_6N_2$, Formel I bezw. II *(S. 428)*. *B.* Durch 60-stdg. Kochen von N-α-Pyridyl-urethan mit konz. Salzsäure (H. MEYER, MALLY, *M.* **33**, 398). Entsteht neben 4-Amino-pyridin und 2.6-Diamino-pyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Natriumamid in Toluol auf 120—150° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1224; *C.* **1915** I, 1065). — Tafeln (aus Ligroin). F: 57,5°; Kp: 204°; Kp_{20}: 104—106° (TSCH., S.). Fluorescenzspektrum und ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 59. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: TROPSCH, *M.* **35**, 777. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösung berechnet) bei 25°: $1,4\times10^{-7}$ (TR.). — Geht bei Einw. von Salpeterschwefelsäure in der Kälte in 2-Nitramino-pyridin (S. 702) über; ohne Kühlung erhält man ein Gemisch von 3-Nitro-2-amino-pyridin und 5-Nitro-2-amino-pyridin (TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, Ж. **47**, 1290; *C.* **1916** II, 15; vgl. TSCH., Ж. **46**, 1239; *C.* **1915** I, 1066). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° 6-Amino-pyridin-sulfonsäure-(3) (TSCH., TJASHELOWA, Ж. **50**, 495; *C.* **1923** III, 1021). Liefert beim Behandeln mit Benzoldiazoniumsalzen und Natriumdicarbonat 2-Benzoldiazoamino-pyridin (S. 703) (TSCH., S.). 2-Amino-pyridin liefert beim Erhitzen mit salzsaurem 2-Amino-pyridin auf 240—250° (TSCHITSCHIBABIN, WOROBJEW, Ж. **50**, 521; *C.* **1923** III, 1022) oder beim Erhitzen mit 2-Chlor-pyridin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 200° (TSCH., S.) oder in Gegenwart von Bariumoxyd auf 200—220° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 392) Di-α-pyridyl-amin. — Pharmakologische Wirkung: PITINI, *C.* **1917** I, 893. — $C_5H_6N_2 + HCl + 2H_2O$. F: ca. 86°; verliert den Chlorwasserstoff teilweise bei 105° (TSCH., W.).

I. (Pyridinring mit N und NH_2) II. (Ring mit N, H und $:NH$)

2-Methylamino-pyridin $C_6H_8N_2 = NC_5H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Dimethylamino-pyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Natriumamid und Methyljodid in Xylol oder Toluol auf 120—150° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1231; *C.* **1915** I, 1065). — Pikrat $C_6H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 190°.

2-Dimethylamino-pyridin $C_7H_{10}N_2 = NC_5H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben 2-Methylamino-pyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Natriumamid und Methyljodid in Xylol oder Toluol auf 120—150° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1231; *C.* **1915** I, 1065). — Kp: 196°. — Pikrat $C_7H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln. F: 182°.

2-Anilino-pyridin $C_{11}H_{10}N_2 = NC_5H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 429)*. *B.* Beim Erhitzen von Anilin-natrium mit Pyridin auf 250° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1234; *C.* **1915** I, 1065). Entsteht neben 2-Diphenylamino-pyridin beim Kochen von 2-Amino-pyridin mit Brombenzol oder Jodbenzol, Kaliumcarbonat und Kupferpulver (TSCH., Ж. **50**, 499; *C.* **1923** III, 1021). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 108° (TSCH., S.; TSCH.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Salpetersäure eine blaßgelbe Färbung (TSCH., S.). — Pikrat. F: 222° (TSCH.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton.

2-Diphenylamino-pyridin $C_{17}H_{14}N_2 = NC_5H_4\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Neben 2-Anilino-pyridin beim Kochen von 2-Amino-pyridin mit Brombenzol oder Jodbenzol, Kaliumcarbonat und Kupferpulver (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **50**, 501; *C.* **1923** III, 1021). — Krystalle. F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und verd. Säuren. — Pikrat. F: 174°. Löslich in heißem Aceton und heißem Alkohol.

2-[2-Oxy-anilino]-pyridin $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_5H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-phenol und 2-Chlor-pyridin im Rohr auf 205° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 395). Aus 2-o-Anisidino-pyridin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 195° (ST., D.). — Gelbe Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 87—89°.

2-o-Anisidino-pyridin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_5H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 429)*. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Chlor-pyridin und o-Anisidin mit Bariumoxyd im Rohr auf 210° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 396). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92°. Flüchtig mit überhitztem Wasserdampf. — $C_{12}H_{12}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 175°.

2-[N-Methyl-2-oxy-anilino]-pyridin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_5H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[N-Methyl-o-anisidino]-pyridin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 398). Beim Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit 2-Methylamino-phenol und Bariumoxyd im Rohr auf 205° (ST., D.). — Prismen (aus Ligroin). F: 153°.

2-[N-Methyl-o-anisidino]-pyridin $C_{13}H_{14}ON_2 = NC_5H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Methyl-o-anisidin und 2-Chlor-pyridin mit Bariumoxyd im Rohr auf 250° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 398). — Krystalle. F: 30°. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-α-pyridylamin, „Chloral-di-α-pyridylamin" $C_{12}H_{11}N_4Cl_3 = (NC_5H_4\cdot NH)_2CH\cdot CCl_3$. *B.* Aus 2-Amino-pyridin und Chloral auf dem Wasserbad (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 391). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 160°.

N.N'-Benzal-bis-α-pyridylamin $C_{17}H_{16}N_4 = (NC_5H_4\cdot NH)_2CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-pyridin mit Benzaldehyd und etwas absolutem Alkohol (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 392). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, Äther und Wasser.

2-Salicylalamino-pyridin $C_{12}H_{10}ON_2 = NC_5H_4\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 429).* Krystalle (aus Petroläther) (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 392).

2-Acetamino-pyridin $C_7H_8ON_2 = NC_5H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 429).* Pharmakologische Wirkung: PITINI, *C.* **1917** I, 893.

α-Pyridyl-carbamidsäure-äthylester, α-Pyridyl-urethan $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 429).* *B.* Beim Kochen von Picolinsäure-azid mit Alkohol (H. MEYER, MALLY, *M.* **33**, 398). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 102—103°. — Liefert bei 60-stündigem Kochen mit rauchender Salzsäure 2-Amino-pyridin.

Acetessigsäure-α-pyridyl-amid $C_9H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-pyridin und Acetessigester im Rohr auf 120—125° (PALAZZO, TAMBURINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 41). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 113°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzoylessigsäure-α-pyridyl-amid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = NC_5H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-pyridin und Benzoylessigester im Rohr auf 120—125° (PALAZZO, TAMBURINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 42). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 110° (P., T.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3572) (P., T.; vgl. SEIDE, *B.* **58** [1925], 353). — Die alkoh. Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung (P., T.).

N, CO, N, C, CH, C_6H_5

Di-α-pyridyl-amin $C_{10}H_9N_3 = (NC_5H_4)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Pyridin mit 1 Mol Natriumamid (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1235; *C.* **1915** I, 1065). Aus äquimolekularen Mengen von 2-Amino-pyridin und salzsaurem 2-Amino-pyridin bei 240—250° (TSCH., WOROBJEW, Ж. **50**, 521; *C.* **1923** III, 1022). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-pyridin und 2-Chlor-pyridin mit Bariumoxyd im Rohr auf 200—220° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 392) oder mit Zinkchlorid auf 200° (TSCH., S.). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 95°, aus Äther in Nadeln vom Schmelzpunkt 84° (TSCH., PREOBRASHENSKY, *B.* **61** [1928], 200; Ж. **60** [1928], 642; vgl. a. ST., D.; TSCH., S.; TSCH., W.). Leicht löslich in Ligroin, Alkohol und Äther (TSCH., S.), löslich in heißem Wasser und Benzol (TSCH., W.). Ist schwer flüchtig mit Wasserdampf (ST., D.). — $C_{10}H_9N_3 + HCl$. Wasserfreie Nadeln (aus alkoh. Salzsäure + Äther) (ST., D.); krystallisiert aus 95%igem Alkohol mit $3H_2O$ (TSCH., W.). F: 115° (ST., D.), 115—116° (TSCH., W.). Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol (TSCH., W.). — $C_{10}H_9N_3 + H_2SO_4$. F: 248°; löslich in Wasser und heißem Alkohol (TSCH., W.). — $C_{10}H_9N_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 245° (ST., D.). — $C_{10}H_9N_3 + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 206°; zerfällt beim Kochen mit Wasser (ST., D.). — $2C_{10}H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Ockergelbe Nadeln. F: 160° (Zers.) (ST., D.). — Pikrat $C_{10}H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (ST., D.; TSCH., W.).

2-[2-Methoxy-phenylnitrosamino]-pyridin $C_{12}H_{11}O_2N_3 = NC_5H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-o-Anisidino-pyridin und Natriumnitrit in Essigsäure (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 396). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin $C_5H_2N_2Cl_4$, Formel I *(S. 431)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2291.

5-Brom-2-amino-pyridin $C_5H_5N_2Br$, Formel II *(S. 431)*. *B.* Entsteht neben 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin beim Behandeln von 2-Amino-pyridin mit 1,5 Mol Brom in 20%iger Schwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50**, 484; *C.* **1923** III, 1021). — Ist in Alkohol, Äther und Petroläther viel schwerer löslich als 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) 5-Brom-2-nitramino-pyridin (S. 702). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 257° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

3.5-Dibrom-2-amino-pyridin $C_5H_4N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 431)*. *B.* Entsteht neben 5-Brom-2-amino-pyridin beim Behandeln von 2-Amino-pyridin mit 1,5 Mol Brom in 20%iger Schwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50**, 484, 491; *C.* **1923** III, 1021). Aus 2.3.5-Tribrom-pyridin und konz. Ammoniak im Rohr bei 180—200° (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 373). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105° (F., CH.; TSCH., TJ.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer in Wasser; leicht löslich in Säuren (F., CH.). Ist flüchtig mit Wasserdampf (F., CH.). — $C_5H_4N_2Br_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 193°; leicht löslich in Wasser (F., CH.). — $C_5H_4N_2Br_2 + HCl + AuCl_3$. Rotgelbes krystallinisches Pulver. F: 212° (F., CH.). — $2C_5H_4N_2Br_2 + HgCl_2$. Nadeln. F: 174° (F., CH.). — $2C_5H_4N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Wird bei 285° dunkel, zersetzt sich bei 315° (F., CH.). — Pikrat $C_5H_4N_2Br_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 228°; sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (F., CH.).

3.5-Dibrom-2-salicylalamino-pyridin $C_{12}H_8ON_2Br_2 = NC_5H_2Br_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin und Salicylaldehyd auf dem Wasserbad (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 375). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 162°.

3.5-Dibrom-2-acetamino-pyridin $C_7H_6ON_2Br_2 = NC_5H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 374). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

3.5-Dibrom-2-benzamino-pyridin $C_{12}H_8ON_2Br_2 = NC_5H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin und Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 375). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142—143°.

3-Nitro-2-amino-pyridin $C_5H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 5-Nitro-2-amino-pyridin beim Behandeln von 2-Amino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **46**, 1243; *C.* **1915** I, 1066) oder beim Erwärmen von 2-Nitramino-pyridin (S. 702) mit konz. Schwefelsäure (TSCH., RASORENOW, Ж. **47**, 1293; *C.* **1916** II, 15). — Gelbe Nadeln. F: 162°; etwas leichter löslich in Wasser als 5-Nitro-2-amino-pyridin; leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien; ist flüchtig mit Wasserdampf (TSCH.). — Verhalten gegen verschiedene Reduktionsmittel: TSCH., BYLINKIN, Ж. **50**, 476; *C.* **1923** III, 1020. Liefert beim Diazotieren in verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Kochen der Diazoniumsalz-Lösung 3-Nitro-2-oxy-pyridin, beim Diazotieren in rauchender Salzsäure 2-Chlor-3-nitro-pyridin (TSCH., B.). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung entsteht (nicht näher beschriebenes) 3-Nitro-2-nitramino-pyridin (TSCH., R.).

5-Nitro-2-amino-pyridin $C_5H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 3-Nitro-2-amino-pyridin beim Behandeln von 2-Amino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **46**, 1240; *C.* **1915** I, 1066) oder beim Erwärmen von 2-Nitramino-pyridin mit konz. Schwefelsäure (TSCH., RASORENOW, Ж. **47**, 1293; *C.* **1916** II, 15). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 188°; schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Ligroin, Äther und Benzol; löslich in Säuren (TSCH.). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge 2.5-Diamino-pyridin (TSCH.). Gibt beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung 5-Nitro-2-oxy-pyridin (TSCH.), beim Diazotieren in rauchender Salzsäure 6-Chlor-3-nitro-pyridin (TSCH., BYLINKIN, Ж. **50**, 477; *C.* **1923** III, 1020). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung entsteht 5-Nitro-2-nitramino-pyridin (TSCH., R.).

5-Brom-3-nitro-2-amino-pyridin $C_5H_4O_2N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Brom-2-nitramino-pyridin mit konz. Schwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50**, 490; *C.* **1923** III, 1021). Aus 3-Nitro-2-amino-pyridin und Brom in 20%iger Schwefelsäure (TSCH., Ж. **50**, 494; *C.* **1923** III, 1021). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (TSCH., TJ.; TSCH.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und verd. Säuren (TSCH., TJ.).

3-Brom-5-nitro-2-amino-pyridin $C_5H_4O_2N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-pyridin und Brom in 20%iger Schwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, ЖК. **50**, 493; *C.* **1923** III, 1021). — Gelbe, lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 215° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol, löslich in heißem Aceton und Amylacetat.

3.5-Dinitro-2-amino-pyridin $C_5H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-2-nitramino-pyridin mit konz. Schwefelsäure auf 150° (TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, ЖК. **47**, 1293; *C.* **1916** II, 15). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 191—192°. Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in verd. Alkalilaugen.

2. ***3-Amino-pyridin, β-Pyridylamin*** $C_5H_6N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 431)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-pyridin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (FRIEDL, *B.* **45**, 429). — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: TROPSCH, *M.* **35**, 777. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösung berechnet) bei 25°: $3,9 \times 10^{-8}$ (T.).

Acetessigsäure-β-pyridyl-amid $C_9H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 3-Amino-pyridin und Acetessigester im Rohr auf 115—120° (PALAZZO, MAROGNA, *R. A. L.* [5] **21** II, 516; *G.* **43** I, 48). — Krystalle (aus Benzol). F: 134—135°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Mineralsäuren und Alkalilaugen. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine rotviolette Färbung.

Benzoylessigsäure-β-pyridyl-amid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = NC_5H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 3-Amino-pyridin und Benzoylessigester im Rohr auf 115—120° (PALAZZO, MAROGNA, *R. A. L.* [5] **21** II, 517; *G.* **43** I, 49). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 100—101°. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine rotviolette Färbung.

6-Chlor-3-amino-pyridin $C_5H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 432)*. *B.* Beim Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro-pyridin mit Zinnchlorür und Salzsäure auf 80° (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, ЖК. **50**, 478; *C.* **1923** III, 1020). — Krystalle (aus Äther). F: 83°. — Die Diazoverbindung liefert mit α- und β-Naphthol rote Verbindungen.

3. ***4-Amino-pyridin, γ-Pyridylamin*** bezw. ***γ-Pyridonimid*** $C_5H_6N_2$, Formel I bezw. II *(S. 433)*. *B.* Entsteht neben 2-Amino-pyridin und 2.6-Diamino-pyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Natriumamid in Toluol auf 120—150° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, ЖК. **46**, 1225; *C.* **1915** I, 1065; TSCH., ЖК. **47**, 837; *C.* **1916** I, 1032). Durch Erhitzen von 4-Chlor-pyridin mit Zinkchlorid-Ammoniak im Rohr auf 220—230° (EMMERT, DORN, *B.* **48**, 691). — F: 158° (E., D.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: TROPSCH, *M.* **35**, 778. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösung berechnet) bei 25°: $1,3 \times 10^{-6}$ (T.). — Liefert beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol (E., D.; KOENIGS, NEUMANN, *B.* **48**, 961) oder bei der elektrolytischen Reduktion in 20%iger Schwefelsäure an einer Blei-Kathode (E., D.) 4-Amino-piperidin neben Piperidin und Ammoniak; bei Verwendung einer Quecksilber- oder Cadmium-Kathode erhält man fast ausschließlich Piperidin und Ammoniak (E., D.). — $2C_5H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag. Unlöslich in Wasser (TSCH.).

2.6-Dichlor-4-amino-pyridin $C_5H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-4-carbäthoxyamino-pyridin mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MEYER, v. BECK, *M.* **36**, 739). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°. Sublimiert unzersetzt. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen mit p-Toluolsulfamid, Soda und Kupferpulver auf 180—190° 4-Amino-2.6-bis-p-toluolsulfamino-pyridin.

2.6-Dichlor-4-carbäthoxyamino-pyridin, [2.6-Dichlor-pyridyl-(4)]-urethan $C_8H_8O_2N_2Cl_2 = NC_5H_2Cl_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-isonicotinsäureazid mit Alkohol (MEYER, v. BECK, *M.* **36**, 738). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol, schwer löslich in heißem Wasser.

3.5-Dichlor-4-amino-pyridin $C_5H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5-Trichlor-pyridin mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (SELL, *Soc.* **99**, 1683). Aus 3.5-Dichlor-4-amino-picolinsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (S.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (unkorr.).

2. 6-Amino-2-methyl-pyridin, α'-Amino-α-picolin $C_6H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin mit Natriumamid in Toluol auf 150° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1226; *C.* **1915** I, 1065) oder in Petroleum auf 125—130° (SEIDE, Ж. **50**, 536; *C.* **1923** III, 1022). — F: 40° (S.). Kp: 208—209° (TSCH., S.). Sehr leicht löslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin (S.). Sehr hygroskopisch (TSCH., S.; S.). — Entwickelt bei der Einw. von salpetriger Säure Stickstoff, ohne eine Diazoniumverbindung zu bilden (S.). — $C_6H_8N_2 + HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (S.). — $C_6H_8N_2 + HBr$. F: 149—150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (S.). — $C_6H_8N_2 + HI$. Gelblich. F: 162°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (S.). — $2C_6H_8N_2 + H_2SO_4$. Löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther (S.). — $C_6H_8N_2 + HNO_3$. F: 168°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther (S.). — $2C_6H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orange. F: 209°; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in heißem Wasser (S.). — Pikrat $C_6H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 202°; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äthylacetat (S.).

$H_2N\cdot$[Pyridinring]$\cdot CH_3$

6-Methylamino-2-methyl-pyridin $C_7H_{10}N_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 6-Amino-2-methyl-pyridin und 6-Dimethylamino-2-methyl-pyridin beim Erhitzen von α-Picolin mit Natriumamid und Methyljodid in Toluol oder Xylol auf 130° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1230; *C.* **1915** I, 1065). — $2C_7H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Prismen. F: 178—179°. Löslich in Wasser.

6-Dimethylamino-2-methyl-pyridin $C_8H_{12}N_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben 6-Amino-2-methyl-pyridin und 6-Methylamino-2-methyl-pyridin beim Erhitzen von α-Picolin mit Natriumamid und Methyljodid in Toluol oder Xylol auf 130° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1227; *C.* **1915** I, 1065). Beim Erhitzen von 6-Amino-2-methyl-pyridin mit Methyljodid, Magnesiumoxyd und Wasser im Rohr (TSCH., S.). — Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp: 198—200°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — $2C_8H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 190° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 153°. Sehr schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Aceton und Alkohol.

6-Acetamino-2-methyl-pyridin $C_8H_{10}ON_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-2-methyl-pyridin und Essigsäureanhydrid in Benzol (SEIDE, Ж. **50**, 538; *C.* **1923** III, 1022). — F: 90°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin.

6-Benzamino-2-methyl-pyridin $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Amino-2-methyl-pyridin und Benzoylchlorid (SEIDE, Ж. **50**, 539; *C.* **1923** III, 1022). — F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

3-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin $C_6H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 5-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin beim Erwärmen von 6-Nitramino-2-methyl-pyridin mit konz. Schwefelsäure auf 60° (SEIDE, Ж. **50**, 542; *C.* **1923** III, 1022). — Gelb. F: 188°. Mit Waserdampf nicht flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, Ligroin und Benzol. Die Lösungen in starken Säuren sind farblos, die Lösungen in verd. Säuren gelb.

$H_2N\cdot$[Pyridinring]$\cdot NO_2$, $\cdot CH_3$

5-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin $C_6H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 3-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin beim Erwärmen von 6-Nitramino-2-methyl-pyridin mit konz. Schwefelsäure auf 60° (SEIDE, Ж. **50**, 542; *C.* **1923** III, 1022). — Hellgelb. F: 141°. Flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Ligroin und Benzol; unlöslich in Alkalilaugen. Stark saure Lösungen sind farblos und werden beim Verdünnen mit Wasser gelb.

$O_2N\cdot$, $H_2N\cdot$[Pyridinring]$\cdot CH_3$

3. 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 435*). *B.* Durch 22-stdg. Erhitzen von 2.6-Dimethyl-pyridin mit Natriumamid und Toluol auf 135—175° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **47**, 836; *C.* **1916** I, 1032). — Nadeln (aus Benzol). F: 186°.

NH_2; $CH_3\cdot$[Pyridinring]$\cdot CH_3$

4. 3-[δ-Amino-butyl]-pyridin $C_9H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Pyridinring]$\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$

3-[δ-Methylamino-butyl]-pyridin, Dihydro-metanicotin $C_{10}H_{16}N_2 = NC_5H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ (*S. 437*). *B.* Beim Erhitzen von Metanicotin (S. 634) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 180° und schließlich auf 250—260°,

neben 3-Butyl-pyridin (MAASS, ZABLINSKI, *B.* **47**, 1168). — Öl. Kp: 260—262°. D_4^{15}: 0,9590. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-[δ-Methylamino-butyl]-piperidin. — $C_{10}H_{16}N_2$ + 2 HCl. Zähes Öl. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{10}H_{16}N_2 + 2\,HCl + 2\,AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 138°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — $C_{10}H_{16}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Krystallpulver. F: 197°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther.

4. Monoamine $C_nH_{2n-6}N_2$.

1. Amine $C_9H_{12}N_2$.

1. *3-[δ-Amino-α-butenyl]-pyridin* $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. [Formel: Pyridinring (N) mit ·CH:CH·CH₂·CH₂·NH₂]

3-[δ-Methylamino-α-butenyl]-pyridin, Metanicotin $C_{10}H_{14}N_2 = NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 438)*. Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 180° und schließlich auf 250—260° Dihydro-metanicotin (S. 633) und 3-Butyl-pyridin (MAASS, ZABLINSKI, *B.* **47**, 1168, 1171).

3-[δ-(Methyl-benzoyl-amino)-α-butenyl]-pyridin, N-Benzoyl-metanicotin $C_{17}H_{18}ON_2 = NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 438)*. F: 82° (MAASS, ZABLINSKI, *B.* **47**, 1166). — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in 15%iger Salzsäure β-Pyridinaldehyd (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 115).

3-[δ-(α-Methyl-ω-phenyl-ureido)-α-butenyl]-pyridin, N-Anilinoformyl-metanicotin $C_{17}H_{19}ON_3 = NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Metanicotin und Phenylisocyanat in Äther (MAASS, ZABLINSKI, *B.* **47**, 1166). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und Aceton.

3-[δ-(α-Methyl-ω-phenyl-thioureido)-α-butenyl]-pyridin, N-Anilinothioformyl-metanicotin $C_{17}H_{19}N_3S = NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Metanicotin und Phenylsenföl in Äther (M., Z., *B.* **47**, 1167). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, sehr leicht in Aceton.

3-[δ-Methylnitrosamino-α-butenyl]-pyridin, N-Nitroso-metanicotin $C_{10}H_{13}ON_3 = NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Metanicotin mit verd. Salpetersäure und einer Spur Salzsäure (M., Z., *B.* **47**, 1167). — Krystalle (aus Äther). F: 116°. Ziemlich schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Zersetzt sich beim Trocknen im Exsiccator. — $C_{10}H_{13}ON_3 + 2\,HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 201°.

2. *7-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin* $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 7-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin oder 7-Amino-chinolin mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3177). — F: 60°. Kp_{15}: 195°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in Äther. — Färbt sich an der Luft grünlichgelb. — $C_9H_{12}N_2 + 2\,HCl$. F: 240°. Sehr schwer löslich in Alkohol. [Formel: H₂N· am Benzolring, kondensiert mit CH₂, CH₂, CH₂, NH]

1-Methyl-7-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 7-Acetamino-kairolin $C_{12}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}^{CH_2-CH_2}_{N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 7-Amino-kairolin und Essigsäureanhydrid (v. B., G., R., *B.* **46**, 3179). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°.

1-Benzoyl-7-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{16}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_3{<}^{CH_2-CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 1-Benzoyl-7-nitro-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Zimmertemperatur (v. BRAUN, *B.* **47**, 498). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Hydrochlorid. F: 158—159°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

1-Benzoyl-7-salicylalamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{23}H_{20}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3{<}^{CH_2-CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 1-Benzoyl-7-amino-1.2.3.4-tetrahydrochinolin und Salicylaldehyd (v. B., *B.* **47**, 498). — Gelb. F: 119°.

1-Benzoyl-7-benzamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{23}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2\text{——}CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 7-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3178). — F: 233°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120—140° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 1^3-Chlor-2.4-bis-benzamino-1-propyl-benzol.

1-Cyan-7-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{13}ON_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2\text{—}CH_2}_{N(CN)\cdot CH_2}$. *B.* Beim Eintragen von Bromcyan in geschmolzenes 7-Acetamino-kairolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3179). — Krystalle (aus Äther). F: 152°. Schwer löslich in Äther.

1-Benzoyl-7-[ω-phenyl-thioureido]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{23}H_{21}ON_3S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2\text{——}CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 1-Benzoyl-7-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Phenylsenföl (v. BRAUN, *B.* **47**, 498). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol.

3. ***6-Amino-2-methyl-2.3-dihydro-indol, 6-Amino-2-methyl-indolin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6-Nitro-2-methyl-indolin oder 1-Benzoyl-6-nitro-2-methyl-indolin mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **47**, 500). — Öl. Kp_{17}: 182—184°. — $C_9H_{12}N_2 + 2HCl$. F: 235—238°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

[Formel: H_2N-Benzolring mit CH_2, NH, $CH\cdot CH_3$]

1-Benzoyl-6-amino-2-methyl-indolin $C_{16}H_{16}ON_2$ = $H_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)}\rangle CH\cdot CH_3$. *B.* Bei vorsichtiger Reduktion von 1-Benzoyl-6-nitro-2-methyl-indolin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (v. B., *B.* **47**, 500). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 150°. — Hydrochlorid. F: 237°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

4. ***6-Amino-3-methyl-2.3-dihydro-indol, 6-Amino-3-methyl-indolin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-methyl-indolin (v. BRAUN, *B.* **47**, 502). — Öl. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. — $C_9H_{12}N_2 + 2HCl$. F: 265°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 146°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

[Formel: H_2N-Benzolring mit $CH\cdot CH_3$, NH, CH_2]

1-Benzoyl-6-amino-3-methyl-indolin $C_{16}H_{16}ON_2$ = $H_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CH(CH_3)}_{N(CO\cdot C_6H_5)}\rangle CH_2$. *B.* Durch vorsichtige Reduktion von 1-Benzoyl-6-nitro-3-methyl-indolin (v. B., *B.* **47**, 502). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 218°.

1-Benzoyl-6-salicylalamino-3-methyl-indolin $C_{23}H_{20}O_2N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3\langle{}^{CH(CH_3)}_{N(CO\cdot C_6H_5)}\rangle CH_2$. *B.* Aus 1-Benzoyl-6-amino-3-methyl-indolin und Salicylaldehyd (v. B., *B.* **47**, 502). — Gelb. F: 151°.

1-Benzoyl-6-ureido-3-methyl-indolin $C_{17}H_{17}O_2N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3\langle{}^{CH(CH_3)}_{N(CO\cdot C_6H_5)}\rangle CH_2$. *B.* Aus salzsaurem 1-Benzoyl-6-amino-3-methyl-indolin und Kaliumcyanat (v. B., *B.* **47**, 503). — Schmilzt unscharf bei 134°. Leicht löslich in Alkohol.

2. 4-Amino-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin $C_{13}H_{20}N_2$ = $\begin{array}{c}H_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\\ C_6H_5\cdot HC\text{——}NH\text{——}C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Aus Benzaldiacetonamin-oxim (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 295) bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol (HARRIES, *A.* **417**, 133). — Tafeln (aus Petroläther). Erweicht bei 60°, hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Kp_{36}: 183°. Löslich in Alkohol, Petroläther, Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser. — $C_{13}H_{20}N_2 + 2HBr$. Prismen mit 3 H_2O (aus Alkohol). Der Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Verbindung liegt bei 75°, der der wasserfreien Verbindung ist sehr hoch.

5. Monoamine $C_nH_{2n-8}N_2$.

1. Amine $C_8H_8N_2$.

1. ***2-Amino-indol*** $C_8H_8N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}>C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 2-Imino-indolin, S. 290.

2-Anilino-indol $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}>C\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 2-Phenylimino-indolin, S. 290.

2-[Carbäthoxy-amino]-indol $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}>C\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 2-[Carbäthoxy-imino]-indolin, S. 291.

Tris-anilinoformyl-[2-amino-indol] $C_{29}H_{23}O_3N_5 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)}>C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$(?), s. S. 291.

2. ***3-Amino-indol*** $C_8H_8N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)}{NH}>CH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitroso-indol-natrium mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (MADELUNG, *A.* **405**, 92). — Blättchen. F: 117° (Zers.). — Färbt sich an der Luft, besonders in feuchtem Zustand, dunkel. Liefert beim Behandeln mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung Indigo-diimid. Beim Kochen in alkal. Lösung entsteht 3-Amino-diindolyl-(2.3'). — $C_8H_8N_2+HCl$. Gelbliche Blättchen.

3-Acetamino-indol $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>CH$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-indol mit Essigsäureanhydrid (M., *A.* **405**, 93). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 162—163° (Zers.).

2. 1-Amino-1.2-dihydro-isochinolin $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: Benzolring mit CH=CH, NH, CH—NH_2]

2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-dimethylamino-1.2-dihydro-isochinolin $C_{21}H_{18}O_4N_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=\!=\!=CH}{CH[N(CH_3)_2]\cdot N\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2}$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von 1 g N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid mit 4 cm³ 33%iger alkoholischer Dimethylamin-Lösung und 20 cm³ Methanol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 332). Beim Einleiten von Dimethylamin in eine Suspension von N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid in Benzol (Z., K.). — Dunkelblaue Schuppen (aus Benzol + Benzin). Schmilzt unscharf bei 155° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Benzin und Äther. — Liefert beim Behandeln mit verdünnten Säuren das entsprechende Salz des N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumhydroxyds. Gibt beim Kochen mit Alkohol 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin. Verhalten beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Dimethylamin-Lösung: Z., K.

Bis-{2-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-1.2-dihydro-isochinolyl-(1)}-amin (?) $C_{38}H_{25}O_8N_7 = \left[C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH\cdot N\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2}\right]_2 NH$(?). *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid in Benzol (Z., K., *A.* **408**, 333 Anm.). — Schwarzes Pulver. — Liefert beim Behandeln mit verdünnten Säuren das entsprechende Salz des N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumhydroxyds. Beim Erwärmen mit Methanol entsteht 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin.

3. 3-[β-Amino-äthyl]-indol, β-[Indolyl-(3)]-äthylamin $C_{10}H_{12}N_2 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2}{NH}>CH$.

B. Beim Erhitzen von γ-Amino-butyraldehyd-diäthylacetal mit Phenylhydrazin und Zinkchlorid auf 180° (EWINS, *Soc.* **99**, 272). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 145—146°; leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform (E.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (E.). — Nach dem Verfüttern an Hunde wurde im Harn Indolacetursäure (S. 508)

(Ewins, Laidlaw, *Biochem. J.* **7**, 20), nach dem Verfüttern an Kaninchen β-Indolyl-essigsäure (Guggenheim, Löffler, *Bio. Z.* **72**, 339) nachgewiesen. Wird durch die überlebende Kaninchenleber in β-Indolyl-essigsäure (E., Lai.; G., Lö.) und β-Indolyl-äthylalkohol (G., Lö.) übergeführt. — Physiologische Wirkung: Lai., *Soc.* **99**, 272; G., Lö., *Bio. Z.* **72**, 315. — β-[Indolyl-(3)]-äthylamin gibt mit Glyoxylsäure und konz. Schwefelsäure eine blauviolette Färbung (E.). Farbreaktion mit Ninhydrin: Neuberg, *Bio. Z.* **56**, 502. — $C_{10}H_{12}N_2+HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 246°; löslich in ca. 12 Tln. Wasser von 18° (E.). — Phosphorwolframat $3C_{10}H_{12}N_2+H_3PO_4+12WO_3$. Braunrote Nadeln. Sehr leicht löslich in Aceton und wäßr. Aceton, löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Drummond, *Biochem. J.* **12**, 16, 22). — Pikrat $C_{10}H_{12}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 242—243° (Zers.); fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, leicht in Aceton (E.). — Pikrolonat. Chromgelbe Prismen (aus Wasser). F: 231° (Zers.) (E.).

3-[β-Benzamino-äthyl]-indol $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C—CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \gg CH\\ NH\end{matrix}$. *B.* Aus 3-[β-Amino-äthyl]-indol beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid oder beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Ewins, *Soc.* **99**, 273). — Prismen (aus Äther oder Essigester + Petroläther). F: 137—138°.

6. Monoamine $C_nH_{2n-10}N_2$.

1. Amine $C_9H_8N_2$.

1. ***2-Amino-chinolin*** bezw. ***α-Chinolonimid*** $C_9H_8N_2$, Formel I bezw. II (*S. 443*). *B.* Beim Erhitzen von Chinolin mit Natriumamid in Toluol auf 150°, neben einer sehr geringen Menge 4-Amino-chinolin (Tschitschibabin, Seide, Ж. **46**, 1232; *C.* **1915** I, 1065; Tsch., Sazepina, Ж. **50**, 554; *C.* **1923** III, 1023). — Blättchen (aus Wasser). F: 129° (Tsch., Sei.; Tsch., Sa.). — Hydrochlorid. F: 225—227°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Chloroform, sehr schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (Tsch., Sa.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_8N_2+C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 186° (Sudborough, *Soc.* **109**, 1347). — Pikrat. F: 255—256°; schwer löslich in Wasser und Alkohol (Tsch., Sa.).

I. [Chinolin-Ring]·NH_2 II. [Ring]N(H)$:NH$

2-o-Anisidino-chinolin $C_{16}H_{14}ON_2 = NC_9H_6\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit o-Anisidin und Bariumoxyd im Rohr auf 190—200° (Steinhäuser, Diepolder, *J. pr.* [2] **93**, 399). — Prismen und Würfel (aus Petroläther). Schmilzt bei 100°, erstarrt sofort wieder und schmilzt dann bei 113°. — Pikrat $C_{16}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 220°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

2-[2-Methoxy-phenylnitrosamino]-chinolin $C_{16}H_{13}O_2N_3 = NC_9H_6\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-o-Anisidino-chinolin und Natriumnitrit in Essigsäure unter Kühlung (St., D., *J. pr.* [2] **93**, 399). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 120°.

5-Nitro-2-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-5-nitro-chinolin mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140—150° (O. Fischer, Guthmann, *J. pr.* [2] **93**, 384). — Orangefarbene Prismen (aus Toluol). F: 239°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Pyridin, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren mit gelblicher Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

6-Nitro-2-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-6-nitro-chinolin mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150° (F., G., *J. pr.* [2] **93**, 386). — Gelbe Prismen (aus Toluol). F: 265°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Pyridin, löslich in Benzol, schwerer löslich in Ligroin; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und in Eisessig; die Lösungen sind fast farblos.

8-Nitro-2-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-8-nitro-chinolin mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140—150° (F., G., *J. pr.* [2] **93**, 385). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Toluol). F: 159°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Hellgelbes krystallines Pulver. F: 216°. — Pikrat. Orangerote Krystalle. F: 257°. Schwer löslich in Alkohol.

8-Nitro-2-acetamino-chinolin $C_{11}H_9O_3N_3 = NC_9H_5(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 8-Nitro-2-amino-chinolin mit Acetanhydrid (F., G., *J. pr.* [2] **93**, 385). — Nädelchen (aus Essigsäure). F: 211°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Pyridin, löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

8-Nitro-2-benzamino-chinolin $C_{16}H_{11}O_3N_3 = NC_9H_5(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 8-Nitro-2-amino-chinolin und Benzoylchlorid in Pyridin (F., G., *J. pr.* [2] **93**, 386). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Pyridin, Eisessig und Benzol, löslich in Äther und Ligroin.

2. ***3-Amino-chinolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dichlor-3-nitro-chinolin mit Zinn und 30%iger Salzsäure (GABRIEL, *B.* **51**, 1509). Beim Erwärmen von Chinolin-carbonsäure-(3)-amid mit Kaliumhypobromit-Lösung auf 70° (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 746). — Existiert in 2 Formen. Stabile Form. Tafeln (aus Toluol). Rhombisch bisphenoidisch (SMITH, *Soc.* **97**, 746; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 754). F: 94°; geht beim Schmelzen und Wiedererstarren in die labile Form über (M., W.). Labile Form. Krystalle (aus Toluol). Monoklin (SM.; vgl. *Groth*). F: 84° (M., W.; G.). — Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser; die Lösungen sind farblos und fluorescieren schwach blau (M., W.). Die Lösungen in Säuren sind gelb und fluorescieren stärker (M., W.). Farbintensität wäßr. Lösungen bei steigendem Zusatz von Salzsäure: M., W. Kryoskopisches Verhalten salzsaurer Lösungen: M., W. — $C_9H_8N_2 + HCl$. Gelb (M., W.). — $C_9H_8N_2 + 2HCl$. Blaßgelb. Wurde nicht ganz rein erhalten (M., W.). — $2C_9H_8N_2 + H_2CrO_4$. Gelber Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt (M., W.). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag (M., W.). — Pikrat $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. Schwer löslich; dissoziiert in Lösungen (M., W.).

3-Acetamino-chinolin $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-chinolin mit Acetanhydrid (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 752). — Krystalle (aus Wasser). F: 166—167°. Löslich in verdünnten Säuren.

2-Chlor-3-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(3)-amid und Kaliumhypobromit-Lösung bei 70° (M., W., *Soc.* **97**, 754). — Krystalle (aus Toluol). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Äther und Benzol. Löst sich langsam in heißen verdünnten Säuren. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol einen roten Farbstoff.

3. ***4-Amino-chinolin*** bezw. ***γ-Chinolon-imid*** $C_9H_8N_2$, Formel I bezw. II *(S. 444)*. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben 2-Amino-chinolin beim Erhitzen von Chinolin mit Natriumamid in Toluol auf 150° (TSCHITSCHIBABIN, SAZEPINA, Ж. **50**, 554; *C.* **1923** III, 1023). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Rubinrote Prismen. F: 111° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347).

4. ***5-Amino-chinolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 445)*. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-chinolin mit Eisenpulver und Essigsäure (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1627). — Gelbe Krystalle. F: 109—110°. Kp_{10}: 184°.

5-p-Toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{14}O_2N_2S = NC_9H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Amino-chinolin mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumacetat in Alkohol (K., Z., *B.* **50**, 1627). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204°.

6-Jod-5-amino-chinolin $C_9H_7N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Jod-5-nitro-chinolin durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 73). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol). F: 176°.

6-Jod-5-acetamino-chinolin $C_{11}H_9ON_2I = NC_9H_5I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Jod-5-amino-chinolin und Acetanhydrid in Benzol bei Zimmertemperatur (H., F., SCH., *A.* **396**, 73). — Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 197°. Verwittert an der Luft.

8-Jod-5-amino-chinolin $C_9H_7N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 8-Jod-5-nitro-chinolin mit Eisenpulver und Essigsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure (H., F., SCH., *A.* **396**, 60). — Hellbraune Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol), F: 148°; wasserfreie Prismen (aus Benzol), F: 155°.

8-Jod-5-benzamino-chinolin $C_{16}H_{11}ON_2I = NC_9H_5I\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 8-Jod-5-amino-chinolin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (H., F., SCH., *A.* **396**, 60). — Bräunliche Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 218°.

6.8-Dinitro-5-p-toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{12}O_6N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-p-Toluolsulfamino-chinolin und Salpetersäure (D: 1,5) bei 60° (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1630). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 215°.

5. ***6-Amino-chinolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 447)*. *B.* {Aus 6-Nitro-chinolin .... (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 119}; vgl. DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 441). — Prismen (aus Äther). F: 118°. Kp_{11}: 187° (K., ZELLER, *B.* **50**, 1627). —Liefert bei 2-stdg. Kochen mit Acetanhydrid in Benzol eine Verbindung vom Schmelzpunkt 75° (Diacetylderivat?) (D., K.).

6-Amino-chinolin-hydroxymethylat $C_{10}H_{12}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot NH_2$ *(S. 448)*. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 6-Acetamino-chinolin-chlormethylat mit Salzsäure (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 442). — Chlorid $C_{10}H_{11}N_2\cdot Cl$. Wasserfreie citronengelbe Nadeln (aus Alkohol), F: 242—243° (unkorr.); krystallisiert aus Wasser in Krystallen mit 1 H_2O, die an der Luft verwittern. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Jodid $C_{10}H_{11}N_2\cdot I$. *B.* Aus dem Chlorid durch Behandlung mit Kaliumjodid (D., K., *J. pr.* [2] **84**, 443). Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Gibt mit 35%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung $C_{20}H_{29}O_4N_2I$ [rote Nadeln mit grünem Glanz (aus Alkohol + Äther); F: 166°; leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe und gelber Fluorescenz] und geringe Mengen eines orangeroten Krystallpulvers vom Schmelzpunkt 230°.

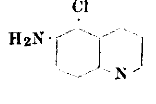
6-Anilino-chinolin $C_{15}H_{12}N_2 = NC_9H_6\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-diphenylamin beim Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 859). — Hydrochlorid. Gelb. Leicht löslich in Wasser.

6-Chloracetamino-chinolin $C_{11}H_9ON_2Cl = NC_9H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 6-Amino-chinolin und Chloracetylchlorid in Benzol bei Gegenwart von 1n-Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 143). — Prismen (aus Benzol + Toluol). F: 153—155°. Leicht löslich in Alkohol. Reizt die Schleimhäute. — $C_{11}H_9ON_2Cl + HCl$. Rotbraune Plättchen (aus Alkohol + Aceton). Wird oberhalb 220° braun und zersetzt sich oberhalb 250°. Leicht löslich in Wasser; die Lösung ist orange.

6-Acetamino-chinolin-hydroxymethylat $C_{12}H_{14}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 448)*. Das Jodid liefert beim Oxydieren mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-6-acetamino-chinolon-(2) (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 442).

6-p-Toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{14}O_2N_2S = NC_9H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Amino-chinolin mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumacetat in Alkohol (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1628). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195°. Löslich in Alkohol.

5-Chlor-6-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-6-amino-chinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 155—160° (KERN, Dissertation [Freiburg 1906], S. 7). — Nadeln (aus Wasser). F: 128°. — $2C_9H_7N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250°.



5-Nitro-6-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-6-p-toluolsulfamino-chinolin mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1629). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 178°. Löslich in verd. Mineralsäuren. — Liefert beim Reduzieren mit Eisen und Salzsäure 5.6-Diamino-chinolin. — Pikrat. F: 270°. Schwer löslich.

5-Nitro-6-p-toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{13}O_4N_3S = NC_9H_5(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-p-Toluolsulfamino-chinolin und 60%iger Salpetersäure bei 70° (K., Z., *B.* **50**, 1629). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 168—169°.

6. ***7-Amino-chinolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel.

7-Benzamino-chinolin $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7-Amino-chinolin und Benzoylchlorid (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3177). — F: 189°. Löslich in verd. Salzsäure. — $2C_{16}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 280° bis 282°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

7. ***8-Amino-chinolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 450)*. *B.* Aus 8-Nitro-chinolin durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 54, 57; KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1627). — Schwach gelbliche Nadeln (durch Sublimation). F: 65°; Kp_{20-24}: 157—162° (K., Z.).

8-Acetamino-chinolin $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 450)*. *B.* Beim Behandeln des Oxims des Methyl-[chinolyl-(8)]-ketons mit Phosphorpentachlorid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HOWITZ, KÖPKE, *A.* **396**, 49).

8-Benzamino-chinolin $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln des bei 121° schmelzenden Oxims des Phenyl-[chinolyl-(8)]-ketons mit Phosphorpentachlorid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (H., K., *A.* **396**, 44). Aus 8-Amino-chinolin bei Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (H., K.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 93°.

1-[Chinolyl-(8)]-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{21}H_{16}O_3N_2 = NC_9H_6 \cdot N\begin{cases} CO \text{———} CO \\ CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \end{cases}$. *B.* Beim Kochen von 8-Amino-chinolin mit Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; *C.* **1915** I, 28; *Frdl.* **12**, 793). — F: 222° (Zers.).

8-p-Toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{14}O_2N_2S = NC_9H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 8-Amino-chinolin und p-Toluolsulfochlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1628). — Nadeln. F: 154° bis 156°.

5-Chlor-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 451)*. *B.* Aus 8-Nitro-chinolin bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 54, 63). Aus 5-Chlor-8-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Eisenpulver und Essigsäure (H., F., SCH.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumjodid 5-Chlor-8-jod-chinolin.

5-Chlor-8-acetamino-chinolin $C_{11}H_9ON_2Cl = NC_9H_5Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-8-amino-chinolin und Acetanhydrid in Benzol bei Zimmertemperatur (H., F., SCH., *A.* **396**, 64). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Färbt sich am Licht bräunlich.

5-Jod-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Jod-8-nitro-chinolin durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (H., F., SCH., *A.* **396**, 70). — Hellbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumjodid 5.8-Dijod-chinolin.

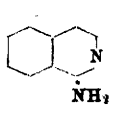
5-Jod-8-benzamino-chinolin $C_{16}H_{11}ON_2I = NC_9H_5I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Jod-8-amino-chinolin beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (H., F., SCH., *A.* **396**, 70). — Schwach rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161°.

5(oder 7)-Nitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{13}O_4N_3S$, Formel I oder II. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 5.7-Dinitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin beim Behandeln von 8-p-Toluolsulfamino-chinolin mit 60%iger Salpetersäure bei 50° (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1628). — F: 199—200°. Leichter löslich in Eisessig als 5.7-Dinitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin.

5.7-Dinitro-8-amino-chinolin $C_9H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 452)*. *B.* Beim Erwärmen von 5.7-Dinitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (K., Z., *B.* **50**, 1628). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 187—188°.

5.7-Dinitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{12}O_6N_4S = NC_9H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben einer geringen Menge 5(oder 7)-Nitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin beim Erwärmen von 8-p-Toluolsulfamino-chinolin mit 60%iger Salpetersäure auf 50° (K., Z., *B.* **50**, 1628). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239—240° (Zers.). Löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

8. ***1-Amino-isochinolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Isochinolin mit Natriumamid in Toluol auf 90—120° (TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, Ж. **50**, 544; *C.* **1923** III, 1023). — Blättchen von schwachem, angenehmem Geruch (aus Wasser). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, schwer



in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser. — Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht Isocarbostyril. — $C_9H_8N_2 + HCl + H_2O$. F: 233—233,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorange. Schmilzt nicht unterhalb 300°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — Pikrat $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 290—291°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

2. Amine $C_{10}H_{10}N_2$.

1. *3-Amino-2-methyl-chinolin, 3-Amino-chinaldin* $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

NH₂ · CH₃ · N

3-Methylenamino-2-methyl-chinolin, 3-Methylenamino-chinaldin $C_{11}H_{10}N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot N:CH_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Chloroform bestimmt (STARK, HOFFMANN, *B.* **46**, 2700). — *B.* Beim Erwärmen von 3-Amino-2-methyl-chinolin in verd. Salzsäure mit Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad (ST., H., *B.* **46**, 2700). — Krystalle (aus Benzol). F: 204—205°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Formaldehyd und salzsaures 3-Amino-2-methyl-chinolin. — $C_{11}H_{10}N_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln. F: 210—211°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in verd. Salzsäure. — $2C_{11}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 234—235°.

N.N'-Bis-[2-methyl-chinolyl-(3)]-harnstoff $C_{21}H_{18}ON_4 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_9H_5N(CH_3)$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-2-methyl-chinolin mit Phosgen in Toluol bei Zimmertemperatur und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad (STARK, HOFFMANN, *B.* **46**, 2701). — Krystalle (aus Alkohol). F: 278°. Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — $C_{21}H_{18}ON_4 + 2HCl$. Blaßgelbe Nädelchen (aus verd. Salzsäure). F: 232—233°. Löslich in heißem Alkohol; löslich in verd. Salzsäure.

2. *2-Aminomethyl-chinolin, Chinaldylamin* $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Reduzieren von 2-Cyan-chinolin in alkoh. Salzsäure mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 279193; *C.* **1914** II, 1174; *Frdl.* **12**, 733). — Gelbliches Öl. — $C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl$. Gelbe Blättchen (aus alkoh. Salzsäure). F: 245—246° (Zers.).

N · CH₂·NH₂

3. *4-Aminomethyl-chinolin, Lepidylamin* $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Cyan-chinolin durch Reduktion mit Zink und Salzsäure auf dem Wasserbad, mit Zinkstaub und heißem Eisessig oder mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Salzsäure (RABE, *B.* **46**, 1024; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 279193; *C.* **1914** II, 1174; *Frdl.* **12**, 733). — Fast farbloses Öl. Kp_8: 172° (korr.); löslich in Alkohol, Äther und Wasser (R.; Ch. Z. & Co.). — Wird an der Luft rasch violett (R.; Ch. Z. & Co.). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 206—208° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird an der Luft blau (R.; Ch. Z. & Co.). Reagiert gegen Lackmus neutral (R.). — $C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 250° (R.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (R.; Ch. Z. & Co.). Reagiert sauer gegen Lackmus (R.).

CH₂·NH₂ · N

4. *5-Amino-6-methyl-chinolin* $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 455*). F: 135° (korr.) (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* **34**, 1570).

H₂N · CH₃ · N

5-Acetamino-6-methyl-chinolin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 455*). Wird durch Mineralsäuren leicht, durch heiße wäßrige Alkalilaugen dagegen schwer verseift (B., F., *Am. Soc.* **34**, 1571).

5. *8-Amino-6-methyl-chinolin* $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 456*). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Tiefrote Nadeln (aus Alkohol). F: 139° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 796).

CH₃ · N · H₂N

3. 2-[α-Amino-äthyl]-chinolin, α-[Chinolyl-(2)]-äthylamin

3. 2-[α-Amino-äthyl]-chinolin, α-[Chinolyl-(2)]-äthylamin $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert das Oxim des Methyl-[chinolyl-(2)]-ketons mit Wasserstoff in alkoh. Salzsäure bei Gegenwart von Palladiumschwarz (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 285637; *C.* **1915** II, 509; *Frdl.* **12**, 735). — Krystallinisch. Kp_1: 125—130° (korr.). — $C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl$. F: 213—214°.

N · CH(NH₂)·CH₃

4. **4-[Amino-diäthyl-methyl]-chinolin, γ-Amino-γ-[chinolyl-(4)]-pentan** $C_{14}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Cyan-chinolin und Äthylmagnesiumjodid, neben anderen Produkten (RABE, PASTERNACK, *B.* **46**, 1031). — Blättchen (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Mineralsäuren. — Spaltet bei längerem Erhitzen mit starker Schwefelsäure Ammoniak ab.

$(C_2H_5)_2C\cdot NH_2$ … N

7. Monoamine $C_nH_{2n-14}N_2$.

3-Amino-carbazol $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 460). *B.* Aus 9-Nitroso-3-nitro-carbazol durch Kochen mit Natriumsulfid und verd. Alkohol (SCHWALBE, WOLFF, *B.* **44**, 235; *Soc.* **99**, 105). — Verwendung zum Färben von Pelzen: AGFA, D. R. P. 277496; *C.* **1914** II, 673; *Frdl.* **12**, 546. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{10}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Purpurschwarze Tafeln. F: 195° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347).

$\cdot NH_2$ … NH

9-Äthyl-3-amino-carbazol $C_{14}H_{14}N_2 = C_2H_5\cdot NC_{12}H_7\cdot NH_2$. *B.* Aus 9-Äthyl-3-nitro-carbazol durch Reduktion (CASSELLA & Co., D. R. P. 266942; *C.* **1913** II, 1902; *Frdl.* **11**, 475). — Blättchen. Unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol.

3-[4-Oxy-anilino]-carbazol $C_{18}H_{14}ON_2 = HNC_{12}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus dem Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$ (S. 163) durch Reduktion (CASSELLA & Co., D. R. P. 230119; *C.* **1911** I, 360; *Frdl.* **10**, 256). — Graues Krystallpulver. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Schwer löslich in verd. Natronlauge mit violetter Farbe (C. & Co.). — Läßt sich wieder zum Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$ oxydieren (C. & Co.). Liefert bei der Einw. von Chlor oder von Brom Substitutionsprodukte (BASF, D. R. P. 260328, 260329; *C.* **1913** II, 105, 106; *Frdl.* **11**, 244, 245). Gibt beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid und Kupfersulfat auf 125° schwarze Schwefelfarbstoffe (C. & Co., D. R. P. 221215; *C.* **1910** I, 1662; *Frdl.* **10**, 304).

3-[4-(2.4-Dinitro-phenoxy)-anilino]-carbazol $C_{24}H_{16}O_5N_4 = HNC_{12}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3-[4-Oxy-anilino]-carbazol durch Erhitzen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Kalilauge (CASSELLA & Co., D. R. P. 247688, 252642; *C.* **1912** II, 169, 1757; *Frdl.* **11**, 500, 247). — Kupferfarbene Blättchen (aus Anilin oder Nitrobenzol). F: 190° (C. & Co., D. R. P. 252642). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, leicht in Anilin und Nitrobenzol in der Wärme (C. & Co., D. R. P. 252642). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: C. & Co.

3-[3-Chlor-4-oxy-anilino]-carbazol $C_{18}H_{13}ON_2Cl = HNC_{12}H_7\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 2-Chlor-4-nitroso-phenol auf Carbazol in konz. Schwefelsäure und Reduktion der entstandenen Verbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 235836; *C.* **1911** II, 241; *Frdl.* **10**, 259). — Zersetzt sich oberhalb 250°. Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löst sich in siedender Salzsäure.

9-Äthyl-3-[4-oxy-anilino]-carbazol $C_{20}H_{18}ON_2 = C_2H_5\cdot NC_{12}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Benzochinon-(1.4)-mono-[9-äthyl-carbazolyl-(3)-imid] (s. u.) (CASSELLA & Co., D.R.P. 224951; *C.* **1910** II, 699; *Frdl.* **10**, 257). — Graues Krystallpulver. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Natronlauge unter Blaufärbung (C. & Co.). — Liefert bei der Einw. von Chlor ein Dichlorsubstitutionsprodukt (BASF, D.R.P. 260328; *C.* **1913** II, 105; *Frdl.* **11**, 245). Überführung in einen Schwefelfarbstoff (Hydronblau G; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1113): C. & Co., D.R.P. 222640, 247443; *C.* **1910** II, 258; **1912** II, 75; *Frdl.* **10**, 302, 307.

9-Äthyl-3-[4-(2.4-dinitro-phenoxy)-anilino]-carbazol $C_{26}H_{20}O_5N_4 = C_2H_5\cdot NC_{12}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 9-Äthyl-3-[4-oxy-anilino]-carbazol und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Kalilauge (CASSELLA & Co., D.R.P. 247688, 252642; *C.* **1912** II, 169, 1757; *Frdl.* **11**, 500, 247). — Rotbraune Nadeln. F: 223° (C. & Co., D.R.P. 252642). Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in Anilin und Nitrobenzol. — Verwendung zur Herstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs: C. & Co.

Benzochinon-(1.4)-mono-[carbazolyl-(3)-imid] $C_{18}H_{12}ON_2 = HNC_{12}H_7\cdot N:C_6H_4:O$. Vgl. das Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$, S. 163.

Benzochinon-(1.4)-mono-[9-äthyl-carbazolyl-(3)-imid] $C_{20}H_{16}ON_2 = C_2H_5\cdot NC_{12}H_7\cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Aus N-Äthyl-carbazol durch Kondensation mit p-Nitroso-phenol in kalter konzentrierter Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D.R.P. 224951; *C.* **1910** II, 699; *Frdl.* **10**, 257). Durch gemeinsame Oxydation von N-Äthyl-carbazol und p-Amino-phenol mit Chromschwefelsäure (C. & Co., D.R.P. 227323; *C.* **1910** II, 1422; *Frdl.* **10**, 258). — Dunkelblaues Pulver. Leicht löslich in warmem Methanol mit blauvioletter, in Chloroform

mit rotvioletter, in Aceton mit fuchsinroter, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe (C. & Co., D.R.P. 224951). Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien (C. & Co., D.R.P. 224951). — Liefert in wäßr. Lösung mit Na_2SO_3 oder $NaHSO_3$ das Natriumsalz der [9-Äthyl-3-(4-oxy-anilino)-carbazol]-sulfonsäure-(x) (s. u.) (C. & Co., D.R.P. 267335; *C.* **1913** II, 2066; *Frdl.* **11**, 175). — Überführung in Schwefelfarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 264044, 268891; *C.* **1913** II, 1186; **1914** I, 438; *Frdl.* **11**, 501.

[9-Äthyl-3-(4-oxy-anilino)-carbazol]-sulfonsäure-(x) $C_{20}H_{18}O_4N_2S = HO_3S\cdot C_{20}H_{17}ON_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[9-äthyl-carbazolyl-(3)-imid] und Na_2SO_3 oder $NaHSO_3$ in wäßr. Lösung (CASSELLA & Co., D.R.P. 267335; *C.* **1913** II, 2066; *Frdl.* **11**, 175). — Zeigt ähnliche Eigenschaften wie [3-(4-Oxy-anilino)-carbazol]-sulfonsäure-(x), S. 163.

Benzochinon-(1.4)-mono-[9-benzyl-carbazolyl-(3)-imid] $C_{25}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NC_{12}H_7\cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Durch Kondensation von N-Benzyl-carbazol mit p-Nitroso-phenol (CASSELLA & Co., D.R.P. 267335; *C.* **1913** II, 2066; *Frdl.* **11**, 175). — Überführung in eine Sulfonsäure: C. & Co.

3-Acetamino-carbazol $C_{14}H_{12}ON_2 = HNC_{12}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 460)*. Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel: CASSELLA & Co., D.R.P. 291894, *C.* **1916** I, 1288; *Frdl.* **12**, 521. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{12}ON_2 + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 193,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347).

6-Chlor-3-[4-oxy-anilino]-carbazol $C_{18}H_{13}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des aus 3-Chlor-carbazol und p-Nitroso-phenol erhaltenen Indophenols (CASSELLA & Co., D.R.P. 235836; *C.* **1911** II, 241; *Frdl.* **10**, 259). — Zersetzt sich oberhalb 250°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser (C. & Co., D.R.P. 235836). — Überführung in einen blauen Schwefelfarbstoff: C. & Co., D.R.P. 235364; *C.* **1911** II, 244; *Frdl.* **10**, 305.

9-Äthyl-x.x.x-trichlor-3-amino-carbazol $C_{14}H_{11}N_2Cl_3 = C_2H_5\cdot NC_{12}H_4Cl_3\cdot NH_2$. *B.* Aus 9-Äthyl-3-nitro-carbazol durch erschöpfende Chlorierung und nachfolgende Reduktion (CASSELLA & Co., D.R.P. 293993; *C.* **1916** II, 622). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: C. & Co.

9-Äthyl-x.x.x-trichlor-3-acetamino-carbazol $C_{16}H_{13}ON_2Cl_3 = C_2H_5\cdot NC_{12}H_4Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Äthyl-3-nitro-carbazol durch aufeinanderfolgendes Chlorieren, Reduzieren und Acetylieren (CASSELLA & Co., D.R.P. 293608; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **12**, 522). — Nadeln (aus Eisessig). F: 211—214°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Nitrobenzol und Anilin, schwer in Chloroform. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: C. & Co.

6-Nitro-3-acetamino-carbazol $C_{14}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6-Dinitro-carbazol durch teilweise Reduktion und nachfolgende Acetylierung (CASSELLA & Co., D.R.P. 291894; *C.* **1916** I, 1288; *Frdl.* **12**, 521). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel: C. & Co.

8. Monoamine $C_nH_{2n-16}N_2$.

1. 3-Amino-acridin $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 3.6-Diamino-acridin mit 1 Mol Natriumnitrit in Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol auf dem Wasserbad (GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* **46**, 3432). — Orangegelbe Masse (aus Benzol + Ligroin). F: 170°. Löslich in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, leicht löslich in verd. Säuren mit orangegelber Farbe. Färbt aus saurer Lösung tannierte Baumwolle gelb.

6-Jod-3-amino-acridin $C_{13}H_9N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 3.6-Diamino-acridin mit 1 Mol Natriumnitrit und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumjodid (GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* **46**, 3433). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 230° (Zers.).

2. Amine $C_{14}H_{12}N_2$.

1. ***3-Amino-2-phenyl-indol*** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<^{C(NH_2)}_{NH}>C\cdot C_6H_5$ *(S. 463)*. *B.* Aus 3-Oximino-2-phenyl-indolenin (S. 315) durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2157). Aus dem Äthyläther des 3-Oximino-2-phenyl-indolenins durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung

(ANGELI, MORELLI, *R. A. L.* [5] **17** I, 698; CASTELLANA, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] **14** II, 148; *G.* **36** II, 59). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in heißer verdünnter Salzsäure 3-Oxo-2-phenyl-indolenin (K., B., *B.* **45**, 2151). Bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Benzol in der Wärme erhält man 3-Imino-2-phenyl-indolenin (K., B., *B.* **45**, 2157).

2. ***2-[2-Amino-phenyl]-indol*** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.2'-Diamino-tolan beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure (KLIEGL, HAAS, *B.* **44**, 1211, 1217). Aus 3-Brom-2-[2-amino-phenyl]-indol durch Erwärmen mit Natriumamalgam in Alkohol (RUGGLI, *B.* **50**, 891). Das Pikrat des 2-[2-Amino-phenyl]-indols entsteht beim Kochen von 2.2'-Diamino-tolan mit alkoh. Pikrinsäure (R., *B.* **50**, 892) oder beim Erhitzen des Pikrats des 2.2'-Diamino-tolans auf den Schmelzpunkt (K., H.). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 154° (K., H.), 153—154° (R.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin (K., H.). — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Spieße (aus Eisessig). F: ca. 187° (K., H.).

3-Brom-2-[2-amino-phenyl]-indol $C_{14}H_{11}N_2Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr}{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus α.α'-Dibrom-2.2'-diamino-stilben durch Kochen mit alkoh. Pikrinsäure (RUGGLI, *B.* **50**, 890). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146—147° (Zers.). — Gibt beim Erwärmen mit Natriumamalgam in Alkohol 2-[2-Amino-phenyl]-indol und eine bei 123—125° schmelzende Verbindung. Liefert bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Alkohol im Wasserstoffstrom geringe Mengen „Diindol" (s. nebenstehende Formel). — Löslich in konz. H_2SO_4 mit olivgrüner Farbe.

9. Monoamine $C_nH_{2n-18}N_2$.

1. **6-Amino-2-phenyl-chinolin** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 6-Amino-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 312098; *C.* **1919** II, 852; *Frdl.* **13**, 832). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 122—123°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 6-Oxy-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5).

2. **3-Amino-2.4-diphenyl-pyrrol, Bisanhydrophenacylamin** $C_{16}H_{14}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C \text{——} C\cdot NH_2 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Verbindung $C_{16}H_{15}ON$, vielleicht 3-Oxy-2.4-diphenyl-Δ^4(oder Δ^2)-pyrrolin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C \text{——} CH\cdot OH \\ HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC \text{——} C\cdot OH \\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC \text{——} CO \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 467*). *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Anhydrobisphenacylamin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) in Gegenwart von Phosphoniumjodid (GABRIEL, *B.* **47**, 1342 Anm. 2). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei 135° gelb; F: 145—147°. Färbt sich bei längerem Aufbewahren bei 100° dunkelgrün.

1-Methyl-3-methylamino-2.4-diphenyl-pyrrol (?), Bisanhydrophenacylmethylamin $C_{18}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C \text{——} C\cdot NH\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Anhydrobisphenacylmethylamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 435) beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 100° (GABRIEL, *B.* **47**, 1340). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 133°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) in Gegenwart von Phosphoniumjodid das Hydrojodid der Verbindung $C_{18}H_{20}N_2$ (s. u.). — $C_{18}H_{18}N_2 + HCl$. Krystallpulver. Färbt sich von 200° an grün; F: 241° (Zers.). — Pikrat $C_{18}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystallkörner. F: 178°. Schwer löslich in Methanol.

Verbindung $C_{18}H_{20}N_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus der vorhergehenden Verbindung oder aus Anhydrobisphenacylmethylamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 435) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphoniumjodid (GABRIEL, *B.* **47**, 1342). — $C_{18}H_{20}N_2 + 2HI$. Gelbe Tafeln oder Prismen (aus verd. Jodwasserstoffsäure). F: 227° (Zers.). — $C_{18}H_{20}N_2 + 2HClO_4$. Plättchen. Verpufft beim Erhitzen. — $C_{18}H_{20}N_2 + CO_2$. *B.* Aus dem Hydrojodid in wäßr. Lösung bei der Einw. von Kaliumdicarbonat (G., *B.* **47**, 1343).

Prismen. F: 126—127° (Zers.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 125—132°.

Acetylverbindung $C_{20}H_{20}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot C$—$C \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ / $HC \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus Bis-anhydrophenacylmethylamin durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, *B.* **47**, 1341). — Nadeln (aus Ligroin). F: 156°.

3. 3-Amino-2.4-di-p-tolyl-pyrrol, Bis-[anhydro-p-tolacylamin] $C_{18}H_{18}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C$——$C \cdot NH_2$ / $HC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolyl-[α.γ-diamino-β-oxy-β-p-tolyl-propyl]-keton bei langsamem Erhitzen auf 100° (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3558). — Grünliche Nadeln (aus Alkohol), die allmählich rötlich werden. Wird oberhalb 100° dunkler. F: 223° bis 225°. — Hydrochlorid. Bräunt sich von 200° an, ist bei 248° flüssig. Zersetzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator. — $2C_{18}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Dunkelorange-gelbe Nadeln. Wird gegen 200° braungrün.

3-Benzalamino-2.4-di-p-tolyl-pyrrol $C_{25}H_{22}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C$——$C \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$ / $HC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-2.4-di-p-tolyl-pyrrol und Benzaldehyd (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3560). — Citronengelbe Prismen (aus Methanol). F: 181—182°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol.

10. Monoamine $C_nH_{2n-20}N_2$.

Amine $C_{16}H_{12}N_2$.

1. ***1(?)-Amino-2.3-benzo-carbazol*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

NH, NH_2 (?)

Acetylderivat $C_{18}H_{14}ON_2 = C_{16}H_{11}N_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man reduziert 1(?)-Nitro-2.3-benzo-carbazol mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure und erwärmt das erhaltene Zinn-Doppelsalz des Amins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3714). Aus [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1(?)⟩-[2.3-benzo-carbazol] durch Reduktion mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Erwärmen des erhaltenen Zinn-Doppelsalzes des Amins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (K., OU., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit gelblicher Farbe und blauer Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

2. ***6(?)-Amino-3.4-benzo-carbazol*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Acetyl-6(?)-nitro-3.4-benzo-carbazol durch Reduktion mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3723). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 225°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz.

NH, NH_2 (?)

Acetylderivat $C_{18}H_{14}ON_2 = C_{16}H_{11}N_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6(?)-Amino-3.4-benzo-carbazol durch Erwärmen mit Natriumacetat und Acetanhydrid (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3723). — Nadeln (aus Alkohol). F: 283°. Unlöslich in Wasser.

11. Monoamine $C_nH_{2n-22}N_2$.

9-Amino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_4 \langle {C(C_6H_5)(NH_2) \atop NH} \rangle C_6H_4$.

10-Methyl-9-amino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{18}N_2$ = $C_6H_4 \langle {C(C_6H_5)(NH_2) \atop N(CH_3)} \rangle C_6H_4$. *B.* Aus 9-Phenyl-acridin-chlormethylat bei der Einw. von konz. wäßrigem Ammoniak (DECKER, BECKER, *B.* **46**, 972). — Stäbchen (aus Ligroin). F: 121—122°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Ligroin, leicht löslich in Benzol. — Gibt mit Säuren unter Abspaltung von Ammoniak die entsprechenden 10-Methyl-

9-phenyl-acridiniumsalze. Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol 10-Methyl-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° erhält man 10-Methyl-9-anilino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin.

10-Methyl-9-anilino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{26}H_{22}N_2$ = $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)(NH\cdot C_6H_5)}{N(CH_3)}>C_6H_4$ *B.* Beim Erwärmen von 10-Methyl-9-amino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin oder von 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd mit Anilin (DECKER, BECKER, *B.* **46**, 973).

12. Monoamine $C_nH_{2n-30}N_2$.

2-Amino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin durch Reduktion mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol + Benzol (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 384). — Das Hydrochlorid liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung auf Zusatz von Perchlorsäure das Perchlorat des 9.9-Diphenyl-carbazims (S. 327). — Hydrochlorid. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser unter teilweiser Hydrolyse.

C(C₆H₅)₂ · NH₂ · NH

Diacetylderivat $C_{29}H_{24}O_2N_2 = C_{25}H_{18}N_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Amino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 384). — Krystalle. F: 268°. Leicht löslich in Alkohol. Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

B. Diamine.

1. Diamine $C_nH_{2n-3}N_3$.

Diamine $C_5H_7N_3$.

1. ***2.4-Diamino-pyridin*** $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.4-Bis-carbäthoxyamino-pyridin mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 202). — Hygroskopische Blättchen (aus Benzol). F: 107° (M., T.). Löslich in $^2/_3$ Tln. Wasser von Zimmertemperatur, unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln (M., T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k bei 25°: ca. $1,3 \times 10^{-5}$ (T., *M.* **35**, 778). Verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine einsäurige Base (M., T.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung beim Kochen (M., T.). — $C_5H_7N_3 + 2HBr$. Hygroskopische Nadeln. Schmilzt zwischen 145° und 175°. Sehr leicht löslich in Alkohol (M., T.). — $C_5H_7N_3 + HCl + AuCl_3$. Rotbraune Nadeln (aus Wasser). F: 183° (Zers.) (M., T.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol. Wird durch warmes Wasser zersetzt. — $2C_5H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus salzsaurer Lösung), orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 224° (Zers.) (M., T.).

NH₂ · N · NH₂

2.4-Bis-benzamino-pyridin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NC_5H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 2.4-Diamino-pyridin mit Benzoylchlorid und Kalilauge (MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 205). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol.

2.4-Bis-carbäthoxyamino-pyridin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = NC_5H_3(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Pyridin-dicarbonsäure-(2.4)-diazid mit Alkohol (MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 201). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. ***2.5-Diamino-pyridin*** $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-2-amino-pyridin mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **46**, 1242; *C.* **1915** I, 1066) oder besser mit Zinn und konz. Salzsäure (TSCH., KIRSANOW, *B.* **60** [1927], 768). Beim Kochen von 2.5Bis-carbäthoxyamino-pyridin (S. 647) mit Jodwasserstoffsäure (D: ca. 1,8) (MEYER, STAFFEN, *M.* **34**, 530). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 107—110° (M., St.), 107—109° (TSCH.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform mit intensiv

H₂N · N · NH₂

blauer Fluorescenz, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (M., St.). — Bleibt in reinem Zustand an der Luft nahezu unverändert; wird in wäßr. Lösung rasch oxydiert (Tsch., K.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rotgelbe Färbung (M., St.). — $C_5H_7N_3 + 2\,HCl$. Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit intensiv blauer Fluorescenz (M., St.); sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (Tsch., K.). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme (M., St.). — $C_5H_7N_3 + 2\,HI$. Gelbliche Nadeln und Blätter. Schwer löslich in Alkohol (M., St.). Wird durch heißen Alkohol zum Teil zersetzt. — $C_5H_7N_3 + 2\,HCl + PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser (Tsch.). Sehr zersetzlich (M., St.).

2.5-Bis-benzamino-pyridin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NC_5H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 2.5-Diamino-pyridin mit Benzoylchlorid und Kalilauge (Meyer, Staffen, *M.* **34**, 533). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230°. Löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser.

2.5-Bis-carbomethoxyamino-pyridin $C_9H_{11}O_4N_3 = NC_5H_3(NH\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei ca. 10-stdg. Kochen von Pyridin-dicarbonsäure-(2.5)-diazid mit Methanol (Meyer, Staffen, *M.* **34**, 530). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207° (Zers.). Löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

2.5-Bis-carbäthoxyamino-pyridin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = NC_5H_3(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei ca. 16-stdg. Kochen von Pyridin-dicarbonsäure-(2.5)-diazid mit Alkohol (M., St., *M.* **34**, 528). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther.

3. ***2.6-Diamino-pyridin*** $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Pyridin mit 2 Mol Natriumamid in Vaselinöl auf 125—180° (Tschitschibabin, Seide, Ж. **46**, 1233; *C.* **1915** I, 1065). Beim Kochen von 2.6-Bis-carbäthoxyamino-pyridin mit alkoh. Kalilauge (Meyer, Mally, *M.* **33**, 408). — Blätter oder Tafeln (aus Benzol). F: 122° (Tsch., S., Ж. **46**, 1233), 119—120° (Meyer, Tropsch, *M.* **35**, 214). Unlöslich in Petroläther, ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (M., Tr.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k der 1. Stufe bei 25°: ca. $6{,}4\times 10^{-8}$ (Tr., *M.* **35**, 778). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in saurer Lösung 3-Nitroso-2.6-diamino-pyridin (S. 434) (Tsch., S., Ж. **50**, 528; *C.* **1923** III, 1022). Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid zu 3-Benzolazo-2.6-diamino-pyridin (S. 701) (Tsch., S., Ж. **46**, 1234; **50**, 532); reagiert analog mit diazotiertem Benzidin (Tsch., S., Ж. **50**, 534) und Natrium-pyridin-isodiazotat-(2) (Tsch., Rjasanzew, Ж. **47**, 1585; *C.* **1916** II, 228; Tsch., Ж. **50**, 518; *C.* **1923** III, 1022). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin; schwer löslich in konz. Salzsäure (Tsch., S., Ж. **50**, 525). — $2\,C_5H_7N_3 + H_2SO_4 + H_2O$. Gelbliche Prismen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol, Chloroform, Ligroin und Benzol (Tsch., S., Ж. **50**, 525). — $2\,C_5H_7N_3 + 2\,HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Schwärzt sich bei 180—190°, zersetzt sich bei höherer Temperatur (M., Tr.). — Pikrat $C_5H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 240° (Tsch., S., Ж. **50**, 525). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in Aceton.

$H_2N\cdot$ N $\cdot NH_2$

2.6-Bis-acetamino-pyridin $C_9H_{11}O_2N_3 = NC_5H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Diamino-pyridin mit Acetanhydrid in Benzol oder Eisessig (Tschitschibabin, Seide, Ж. **50**, 526; *C.* **1923** III, 1022). — Blätter (aus Benzol). F: 203°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig. — Liefert bei Einw. von Salpeterschwefelsäure unter Kühlung 3-Nitro-2.6-bis-acetamino-pyridin.

2.6-Bis-benzamino-pyridin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NC_5H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 2.6-Diamino-pyridin mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (Meyer, Tropsch, *M.* **35**, 215). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°.

2.6-Bis-carbäthoxyamino-pyridin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = NC_5H_3(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pyridin-dicarbonsäure-(2.6)-diazid mit Alkohol (Meyer, Mally, *M.* **33**, 407). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 127°. — Ist recht beständig gegen heiße Mineralsäuren.

3-Nitroso-2.6-diamino-pyridin $C_5H_6ON_4$, Formel I, ist desmotrop mit 2.6-Diimino-3-oximino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, S. 434.

I. $H_2N\cdot$ N $\cdot NH_2$, $\cdot NO$ II. $H_2N\cdot$ N $\cdot NH_2$, $\cdot NO_2$

3-Nitro-2.6-diamino-pyridin $C_5H_6O_2N_4$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitroso-2.6-diamino-pyridin mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung (Tschitschibabin, Seide, Ж. **50**, 531; *C.* **1923** III, 1022). Beim Erhitzen von 3-Nitro-2.6-bis-acetamino-pyridin mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (Tsch., S., Ж. **50**, 527). — Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 230° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Toluol. — Gibt mit Mineralsäuren in Wasser schwer lösliche Salze.

3-Nitro-2.6-bis-acetamino-pyridin $C_9H_{10}O_4N_4 = NC_5H_2(NO_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Bis-acetamino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (TSCH., S., Ж. **50**, 527; *C.* **1923** III, 1022). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte.

4. ***3.5-Diamino-pyridin*** $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog 2.4-Diamino-pyridin (MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 211). — Hygroskopische Blättchen (aus Benzol). F: 110—111° (M., TR.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther, leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (M., TR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k der ersten Stufe bei 25°: ca. $1,0\times10^{-7}$ (TR., *M.* **35**, 778). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch; verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine einsäurige Base (M., TR.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (M., TR.). — Salze: M., TR. — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_5H_7N_3 + 2HBr$. Prismen. F: 275° (Zers.). Fast unlöslich in konz. Bromwasserstoffsäure. — $2C_5H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Wird bei ca. 220° schwarz.

3.5-Bis-benzamino-pyridin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NC_5H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 3.5-Diamino-pyridin mit Benzoylchlorid und wäßr. Alkali (MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 214). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212° (Zers.).

3.5-Bis-carbäthoxyamino-pyridin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = NC_5H_3(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diazid mit Alkohol (MEYER, TROPSCH, *M.* **35**, 211). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 179—181° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton.

2. Diamine $C_nH_{2n-9}N_3$.

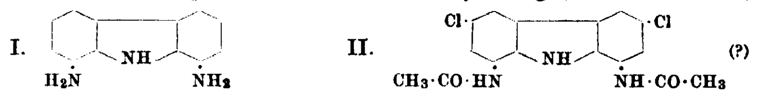
5.6-Diamino-chinolin $C_9H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-6-amino-chinolin mit Eisen und Salzsäure (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1629). — Krystalle (aus Wasser). F: 95°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 280—285°.

3. Diamine $C_nH_{2n-13}N_3$.

1. Diamine $C_{12}H_{11}N_3$.

1. ***1.8-Diamino-carbazol*** $C_{12}H_{11}N_3$, Formel I.

3.6-Dichlor-1.8(?)-bis-acetamino-carbazol $C_{16}H_{13}O_2N_3Cl_2$, Formel II. *B.* Durch Behandeln von 3.6-Dichlor-carbazol mit 2 Mol Salpetersäure in Eisessig, Reduktion der entstandenen Dinitroverbindung und nachfolgende Acetylierung (CASSELLA & Co., D. R. P.



293608; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **12**, 522). — Nadeln (aus Eisessig). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Pyridin, Anilin und Nitrobenzol, schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: C. & Co.

9-Äthyl-3.6-dichlor-1.8(?)-bis-acetamino-carbazol $C_{18}H_{17}O_2N_3Cl_2 = C_2H_5\cdot NC_{12}H_4Cl_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus dem nicht näher beschriebenen 9-Äthyl-3.6-dichlor-carbazol (C. & Co., D. R. P. 293608; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **12**, 522). — Graue Krystalle. Leicht löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin, schwer in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: C. & Co.

2. ***3.6-Diamino-carbazol*** $C_{12}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 486)*. Verwendung zur Erzeugung von Färbungen auf der Faser: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 286410; *C.* **1915** II, 563; *Frdl.* **12**, 540.

9-Äthyl-3.6(?)-diamino-carbazol $C_{14}H_{15}N_3 = C_2H_5\cdot NC_{12}H_6(NH_2)_2$. *B.* Aus N-Äthyl-carbazol beim Behandeln mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,38) in Eisessig bei 80—100° und Reduzieren der entstandenen Dinitro-Verbindung mit Zinkstaub und Natronlauge (CASSELLA & Co., D. R. P. 266942; *C.* **1913** II, 1902; *Frdl.* **11**, 475). — Verwendung zur Erzeugung von Färbungen auf der Faser: C. & Co. — Hydrochlorid. Spieße. Leicht löslich in Wasser.

3.6-Bis-benzalamino-carbazol $C_{26}H_{19}N_3 = HNC_{12}H_6(N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Diamino-carbazol und Benzaldehyd (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Gelbe Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 186°.

3.6-Bis-[4-nitro-benzalamino]-carbazol $C_{26}H_{17}O_4N_5 = HNC_{12}H_6(N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 3.6-Diamino-carbazol und 4-Nitro-benzaldehyd (V., *C.* **1913** I, 2130). — Rote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 306—307°.

3.6-Bis-[2-oxy-3-methoxy-benzalamino]-carbazol $C_{28}H_{23}O_4N_3 = HNC_{12}H_6[N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 3.6-Diamino-carbazol und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd (V., *C.* **1913** I, 2130). — Ziegelrote Krystalle (aus Nitrobenzol + Xylol). F: 254—255°.

3.6-Bis-acetamino-carbazol $C_{16}H_{15}O_2N_3 = HNC_{12}H_6(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Acetylieren von 3.6-Diamino-carbazol (CASSELLA & Co., D. R. P. 291894; *C.* **1916** I, 1288; *Frdl.* **12**, 521). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: C. & Co.

3.6-Bis-[4-dimethylamino-benzalamino]-carbazol $C_{30}H_{29}N_5 = HNC_{12}H_6[N:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 3.6-Diamino-carbazol und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Braungelbe Krystalle (aus Xylol). F: 266—268°.

1.8-Dichlor-3.6-bis-acetamino-carbazol $C_{16}H_{13}O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Acetylieren von 1.8-Dichlor-3.6-diamino-carbazol (C. & Co., D. R. P. 293608; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **12**, 522). — Säulen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Eisessig und Nitrobenzol, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: C. & Co.

[Formel: CH₃·CO·NH· ... NH ... ·NH·CO·CH₃; Cl, Cl]

9-Äthyl-1.8-dichlor-3.6-bis-acetamino-carbazol $C_{18}H_{17}O_2N_3Cl_2 = C_2H_5\cdot NC_{12}H_4Cl_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Acetylieren von — nicht näher beschriebenem — 9-Äthyl-1.8-dichlor-3.6-diamino-carbazol (C. & Co., D. R. P. 293608; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **12**, 522). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 270°. Leicht löslich in Eisessig und Nitrobenzol, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

2. Diamine $C_{14}H_{15}N_3$.

1. ***2.7-Diamino-1.6(oder 1.8)-dimethyl-carbazol vom Schmelzpunkt 193°*** $C_{14}H_{15}N_3$, Formel I oder II. *B.* Aus dem bei 205—206° schmelzenden 2.2′(oder 2.6′)-Dinitro-o-tolidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 80) durch Reduktion zum entsprechenden Tetraamin und nachfolgendes Erhitzen mit Salzsäure (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1449). — F: 193°.

I. [Formel: CH₃·, H₂N· ... NH ... ·NH₂; CH₃] II. [Formel: H₂N· ... NH ... ·NH₂; CH₃, CH₃]

2. ***2.7-Diamino-1.6(oder 1.8)-dimethyl-carbazol vom Schmelzpunkt 241°*** $C_{14}H_{15}N_3$, Formel I oder II. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 2.2′(oder 2.6′)-Dinitro-o-tolidin vom Zersetzungspunkt 284° (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 81) (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1450). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol + Petroläther). F: 241°.

4. Diamine $C_nH_{2n-15}N_3$.

1. **3.6-Diamino-acridin** $C_{13}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 487)*. *B.* Entsteht in guter Ausbeute, wenn man 2.2′-Dinitro-4.4′-diamino-diphenylmethan mit Zinn und Salzsäure reduziert und, ohne das entstandene 2.4.2′.4′-Tetraamino-diphenylmethan zu isolieren, die Zinnsalze enthaltende Reaktionsflüssigkeit im Autoklaven auf 135—140° erhitzt (BENDA, *B.* **45**, 1791; CASSELLA & Co., D. R. P. 230412; *C.* **1911** I, 441; *Frdl.* **10**, 286). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich allmählich von 260° an; F: 283° (korr.) (BE.). Löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz, schwer löslich in Äther (BE.). Die alkoh. Lösung fluoresciert intensiv gelbgrün (BE.). Die Lösungen in verd. Mineralsäuren sind orange und fluorescieren nicht (BE.); die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und fluoresciert bläulichgrün (BE.). — Gibt beim Erhitzen mit 45%iger Schwefelsäure im Rohr auf 195° 3.6-Dioxy-acridin (BE.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Mineralsäure entsteht eine violette Lösung der Monodiazoverbindung, die beim Erwärmen oder bei

[Formel: H₂N· ... N ... ·NH₂]

weiterem Zusatz von Nitrit braun wird (BE., *B.* **45**, 1794; vgl. GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* **46**, 3427); mit überschüssigem Nitrit in konz. Schwefelsäure erhält man die Bis-diazo-Verbindung (BE.; G., SM.). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Formaldehyd und salzsaurem m-Toluylendiamin auf das Hydrochlorid in wäßr. Lösung entsteht ein brauner Farbstoff (BE.). — Schmeckt auch in starker Verdünnung intensiv bitter (BE.). — Verwendung als Farbstoff: BE.; C. & Co. — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HCl$. Orangegelbe Nadeln (G., S.). — $C_{13}H_{11}N_3 + 3HBr$. Orangefarbene Krystalle (G., S.). — $C_{13}H_{11}N_3 + H_2SO_4$. Rote Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz (BE.). — Salz der Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.6). Braune Schuppen. Fast unlöslich in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 285500; *C.* **1915** II, 374; *Frdl.* **12**, 890).

Hydroxymethylat, 10-Methyl-3.6-diamino-acridiniumhydroxyd, Base des Trypaflavins $C_{14}H_{15}ON_3 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7(NH_2)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von 3.6-Bis-acetamino-acridin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester (BENDA, *B.* **45**, 1796; CASSELLA & Co., D. R. P. 243085; *C.* **1912** I, 623; *Frdl.* **10**, 1314) bezw. Dimethylsulfat (GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* **46**, 3431) in heißem Nitrobenzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure. Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von 10-Methyl-3.6-diamino-9-cyan-9.10-dihydro-acridin (S. 680) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (EHRLICH, B., *B.* **46**, 1944). — Verhalten des Chlorids gegen verd. Alkalien und verd. Ammoniak: B. Beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung tritt eine violette Farbe auf (B.). Beim Erhitzen des Chlorids mit Schwefelsäure unter Druck auf 190—200° entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{24}O_5N_6$ (s. u.) (B.). Beim Erwärmen des Chlorids in wäßriger, mit Soda neutralisierter Lösung mit Kaliumcyanid auf 75° erhält man 10-Methyl-3.6-diamino-9-cyan-9.10-dihydro-acridin (S. 680) (E., B.). — Die wäßr. Lösung des Chlorids schmeckt noch in starker Verdünnung (1:40000) deutlich bitter (B.). Über die physiologische, insbesondere bactericide Wirkung von Trypaflavin und seine therapeutische Verwendung vgl. H. FÜHNER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1257; über die Wirkung auf Trypanosomen vgl. a. LEUPOLD, *B.* **45**, 1790; C. & Co. — Das Chlorid färbt tannierte Baumwolle und Leder gelb (B.; C. & Co.). — Chlorid $C_{14}H_{14}N_3 \cdot Cl$ (Trypaflavin). Rote Nadeln oder Prismen, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol) (B.; GR., SM.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol und Alkohol, löslich in konz. Schwefelsäure (B.). Die Lösungen sind gelb und fluorescieren bei starker Verdünnung gelbgrün (B.). — $C_{14}H_{14}N_3 \cdot Cl + HCl$. Metallglänzende, dunkelbraunrote Krystalle. Gibt beim Erwärmen 1 HCl ab (GR., SM.). — Bromid $C_{14}H_{14}N_3 \cdot Br$. Metallglänzende, bordeauxrote Blättchen (GR., SM.). — Jodid $C_{14}H_{14}N_3 \cdot I$. Orangefarbene Nadeln (GR., SM.) — Sulfat $C_{14}H_{14}N_3 \cdot O \cdot SO_3H$. Violettschimmernde rote Nadeln. Löslich in Wasser mit gelber Farbe (E., B.). Äußerst schwer löslich in verd. Schwefelsäure (B.). — Nitrat $C_{14}H_{14}N_3 \cdot O \cdot NO_2$. Rotbraune Nadeln (GR., SM.). — p-Toluolsulfonat. Orangegelbe Nadeln (B.).

Verbindung $C_{28}H_{24}O_5N_6$. *B.* Beim Erhitzen von 10-Methyl-3.6-diamino-acridiniumchlorid (s. o.) mit 45%iger Schwefelsäure im Rohr auf 190—200° (BENDA, *B.* **45**, 1799). — Orangerote Nadeln. Wird bei 245° rot; F: 275° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer heißem Methanol. Leicht löslich in 50%iger Essigsäure. Löslich in Alkalien mit gelber, in Salzsäure mit blaßgelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert bläulichgrün. — Hydrochlorid. Orangerote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, löslich in heißem Methanol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, schwerer in Alkohol. Unlöslich in kalter, leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

3.6-Bis-dimethylamino-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-acridiniumhydroxyd $C_{18}H_{23}ON_3 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7[N(CH_3)_2]_2$ *(S. 488)*. Das Chlorid bezw. p-Toluolsulfonat gibt beim Behandeln mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung bei 95° und Erwärmen des Reaktionsprodukts in verdünnt-salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid auf 80° 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-9-cyan-acridiniumchlorid (S. 680) (EHRLICH, BENDA, *B.* **46**, 1948; CASSELLA & Co., D. R. P. 269802; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 266).

3.6-Bis-acetamino-acridin $C_{17}H_{15}O_2N_3 = NC_{13}H_7(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.6-Diamino-acridin durch Erhitzen mit Acetanhydrid auf 80—135° (BENDA, *B.* **45**, 1796). — Grünlichgelbe Schuppen. F: 270° (GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* **46**, 3431). — $C_{17}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol) (G., S.).

2. **3.6-Diamino-2.7-dimethyl-acridin, Base des Acridingelbs** $C_{15}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 488)*. Überführung in einen Schwefelfarbstoff: BASF, D. R. P. 274083; *C.* **1914** I, 2020; *Frdl.* **12**, 524.

CH₃ · · CH₃
H₂N · N · NH₂

5. Diamine $C_nH_{2n-19}N_3$.

1. **x.x-Diamino-2.3-benzo-carbazol** $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzocarbazol mit NH, 2 NH_2)

Triacetylderivat $C_{22}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NC_{16}H_8(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von x.x-Dinitro-2.3-benzo-carbazol mit Zinn, Zinnchlorür, Salzsäure, Eisessig und Alkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3715). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol mit blauer Fluorescenz.

2. **2-[4.4'-Diamino-benzhydryl]-pyridin, Bis-[4-amino-phenyl]-α-pyridyl-methan** $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Pyridin (N) · $CH(C_6H_4\cdot NH_2)_2$)

2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-pyridin, Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-pyridyl-methan $C_{22}H_{25}N_3 = NC_5H_4\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Pyridinaldehyd mit Dimethylanilin und Zinkchlorid (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 111). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 110°. — Absorptionsspektrum des bei der Oxydation mit Bleidioxyd in verd. Salzsäure entstehenden grünen Farbstoffs: H., L.

6. Diamine $C_nH_{2n-23}N_3$.

3-Amino-9-[4-amino-phenyl]-acridin, Chrysanilin $C_{19}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 491*). Zur Oberflächenspannung wäßr. Lösungen vgl. TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 119. — Giftwirkung auf Kaulquappen: TSCH.

(Formel: Acridin (N) mit $C_6H_4\cdot NH_2$ und NH_2)

3-Dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin, Tetramethylchrysanilin $C_{23}H_{23}N_3 = NC_{19}H_{11}[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Neben 2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylcarbinol beim Behandeln von 2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Xylol (O. FISCHER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **82**, 289). — Rötlichgelbe Prismen (aus Benzol). F: 229—230°. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün. — $C_{23}H_{23}N_3 + 2HCl$. Metallglänzende rote Nadeln. — $C_{23}H_{23}N_3 + HNO_3$. Grünschimmernde, braunrote Säulen (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{23}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (nicht rein erhalten). Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{23}H_{23}N_3 + C_6H_3O_7N_3$ + aq (?). Dunkelrote Nadeln.

7. Diamine $C_nH_{2n-25}N_3$.

6-[4.4'-Diamino-benzhydryl]-chinolin, Bis-[4-amino-phenyl]-[chinolyl-(6)]-methan $C_{22}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $(H_2N\cdot C_6H_4)_2CH$ · Chinolin (N))

6-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-chinolin, Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[chinolyl-(6)]-methan $C_{26}H_{27}N_3 = NC_9H_6\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ (*S. 495*). *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit Dimethylanilin und Zinkchlorid auf dem Wasserbad (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 32). — Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd einen grünen Farbstoff (Nadeln aus Alkohol).

8. Diamine $C_nH_{2n-29}N_3$.

Diamine $C_{25}H_{21}N_3$.

1. ***2.5-Diamino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{25}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* **9** [1926], 774. — *B.* Bei der Reduktion von 2.5-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin (S. 185) mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, GO., TSCHUDI, *Helv.* **2**, 385). — Gibt bei der Oxydation in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid das entsprechende Salz des 4-Amino-9.9-diphenyl-carbazims (S. 664) (K., G., TSCH.).

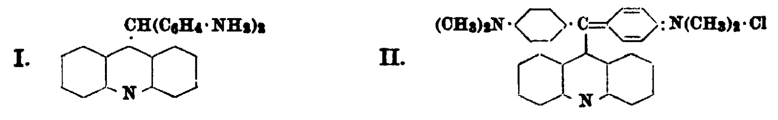
(Formel: Dihydroacridin mit $C(C_6H_5)_2$, NH, NH_2, H_2N)

2. ***2.7-Diamino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{25}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* **9** [1926], 774. — *B.* Bei der Reduktion von 2.7-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin (S. 185) mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, GO., TSCHUDI, *Helv.* **2**, 385). — Verhält sich bei der Oxydation analog der vorangehenden Verbindung (K., G., TSCH.). — Zinndoppelsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Salzsäure (K., G., TSCH.).

9. Diamine $C_nH_{2n-31}N_3$.

9-[4.4'-Diamino-benzhydryl]-acridin $C_{26}H_{21}N_3$, Formel I.

9-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acridin $C_{30}H_{29}N_3 = NC_{13}H_8 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Reduktion von „Acridylmalachitgrün" (Formel II; S. 665) mit



Zinkstaub in wäßr. Lösung (PORAI-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLER, Ж. **43**, 1591; *C.* **1912** I, 1719). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 171—172°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

C. Triamine.

2.4.6-Triamino-pyridin $C_5H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-2.6-bis-p-toluolsulfamino-pyridin beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. MEYER, v. BECK, *M.* **36**, 748). — Hygroskopische Nadeln (aus Toluol). F: 185°. Unzersetzt sublimierbar. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Benzol, Aceton und Äther. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Chloroplatinat. Rotgelbe, zersetzliche Nadeln.

4-Amino-2.6-bis-p-toluolsulfamino-pyridin $C_{19}H_{20}O_4N_4S_2 = NC_5H_2(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-4-amino-pyridin beim Erhitzen mit p-Toluolsulfamid in Gegenwart von Soda und Kupferbronze auf 180—190° (H. MEYER, v. BECK, *M.* **36**, 747). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Ist bei 360° noch nicht geschmolzen; zersetzt sich bei höherer Temperatur.

D. Oxy-amine.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

5-Amino-2-äthoxy-pyridin $C_7H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-äthoxy-pyridin bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 60° (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, Ж. **50**, 481; *C.* **1923** III, 1020). — Fest. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft sowie bei der Destillation. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Salzsäure.

5-Acetamino-2-äthoxy-pyridin $C_9H_{12}O_2N_2 = NC_5H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-2-äthoxy-pyridin bei Einw. von Acetanhydrid (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, Ж. **50**, 482; *C.* **1923** III, 1020). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 122°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

2-[α-Dimethylamino-γ-oxy-propyl]-indol $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_4<{CH \atop NH}>C\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus α-Dimethylamino-γ-phenoxy-buttersäure-o-toluidid beim Erhitzen mit Natriumäthylat in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf 250° bis 300° (SALWAY, *Soc.* **103**, 359). — Flüchtiges Öl. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester. — $C_{13}H_{18}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 218°. — $C_{13}H_{18}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 133°. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140°.

c) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen C_9H_7ON.

1. *Aminoderivate des 4-Oxy-chinolins* C_9H_7ON.

2-Amino-4-oxy-chinolin $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus [2-Nitro-benzoyl]-cyanessigsäure-äthylester beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GABRIEL, *B.* **51**, 1510). Aus [2-Phthalimido-benzoyl]-cyanessigsäure-äthylester beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure (G., *B.* **51**, 1506). Beim Kochen von [2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-cyanessigsäure-äthylester mit Jodwasserstoffsäure (G., *B.* **51**, 1502). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser), wasserfreie Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 303° bis 304°. Sehr schwer löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, schwer in Alkohol; löslich in Salzsäure und in Alkalilaugen. — Liefert beim Behandeln mit Alkalinitrit in salzsaurer Lösung 4-Oxo-2-imino-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 436). — $C_9H_8ON_2 + HBr$. Nadeln. — Chloroaurat. Nadeln. — Chloroplatinat. Nadeln.

OH
N · NH_2

2.3-Diamino-4-oxy-chinolin $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Oxo-2-imino-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 436) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid (GABRIEL, *B.* **51**, 1512). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser; löslich in Alkalilaugen. — $C_9H_9ON_3 + 2HCl$. Nadeln.

OH
· NH_2
N · NH_2

2. *Aminoderivate des 5-Oxy-chinolins* C_9H_7ON.

8-Amino-5-[carboxy-methoxy]-chinolin, [8-Amino-chinolyl-(5)-oxy]-essigsäure $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Acetamino-5-[carboxy-methoxy]-chinolin beim Kochen mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2218). — Braune Krystalle (aus salzsaurer Lösung durch Fällen mit Natriumacetat). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei ca. 225°. — Beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) erhält man eine purpurrote Färbung. Auf Zusatz von Ferrichlorid-Lösung tritt eine rotbraune Färbung auf.

$HO_2C\cdot CH_2\cdot O$
N
H_2N

8-Acetamino-5-oxy-chinolin $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_9H_5(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Sulfat des 8-Amino-5-oxy-chinolins bei Einw. von 1,1 Mol Acetanhydrid in Wasser in Gegenwart von Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2217). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 221° bis 227°. Schwer löslich in Wasser und Eisessig, sehr schwer in Aceton und Benzol. — Wird beim Aufbewahren an der Luft und am Licht grün. Löslich in verd. Salzsäure mit orangegelber, in verd. Natronlauge mit olivgrüner Farbe. Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine dunkelolivgrüne Färbung.

8-Acetamino-5-[carboxy-methoxy]-chinolin, [8-Acetamino-chinolyl-(5)-oxy]-essigsäure $C_{13}H_{12}O_4N_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Acetamino-5-oxy-chinolin beim Kochen mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2218). — Bräunliche Blättchen mit 1 (?) H_2O (aus Wasser). F: 255° (Zers.). — Löst sich in verd. Salzsäure sowie in Natronlauge mit blaßgrünlichgelber Farbe.

3. *Aminoderivate des 8-Oxy-chinolins* C_9H_7ON.

5-Amino-8-oxy-chinolin $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 502)*. *B.* Aus 5-Nitroso-8-oxy-chinolin (S. 405) bei längerem Kochen mit Phenylhydrazin (COHN, *J. pr.* [2] **83**, 504) oder beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2219). Aus Phenetol-⟨4 azo 5⟩-[8-oxy-chinolin] (S. 698) durch Reduktion mit Zinn und Salz-

H_2N
N
HO

säure (Fox, *Soc.* **97**, 1344). — $C_9H_8ON_2 + 2HCl$. Braune Tafeln. Zersetzt sich bei ca. 245°. Löst sich in Wasser mit orangeroter, in verd. Salzsäure mit gelber, in verd. Natronlauge mit olivgrüner Farbe. Die wäßr. Lösung wird beim Zufügen von Ferrichlorid braun.

5-Amino-8-[carboxy-methoxy]-chinolin, [5-Amino-chinolyl-(8)-oxy]-essigsäure $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 5-Acetamino-8-[carboxy-methoxy]-chinolin beim Kochen mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2220). — $C_{11}H_{10}O_3N_2 + 2HCl$. Rötlichbraune Tafeln. F: 160—162° (Zers.). Löslich in Wasser mit orangeroter Farbe; bei Einw. von Ferrichlorid wird die Lösung dunkelrot. Die Lösung in verd. Salzsäure ist bräunlichgelb, die Lösung in verd. Natronlauge blaßgelb. Beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) entsteht eine purpurrote Färbung.

[5-Amino-chinolyl-(8)-oxy]-essigsäuremethylester $C_{12}H_{12}O_3N_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 5-Amino-8-[carboxy-methoxy]-chinolins beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Methanol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2221). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 176—177° (korr.). Schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol, löslich in Aceton. — Die Lösung in Eisessig ist rot. Mit Ferrichlorid in Wasser erhält man eine orangerote Färbung. Beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) entsteht ein dunkelroter Farbstoff. — Di-hydrochlorid. Blaßrötliche Tafeln, die an feuchter Luft unter Abspaltung von Chlorwasserstoff rot werden.

5-Acetamino-8-oxy-chinolin $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_9H_5(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem 5-Amino-8-oxy-chinolin in Wasser beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2219). — Prismen (aus Alkohol). F: 221—222° (korr.). Unlöslich in Benzol, Aceton, Alkohol und Wasser. — Löst sich in Eisessig mit orangegelber, in verd. Säuren und verd. Alkalien mit grünlichgelber Farbe. Mit Ferrichlorid in Wasser erhält man eine blaugrüne Färbung.

5-Acetamino-8-[carboxy-methoxy]-chinolin, [5-Acetamino-chinolyl-(8)-oxy]-essigsäure $C_{13}H_{12}O_4N_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-8-oxy-chinolin beim Erhitzen mit Chloressigsäure in verd. Natronlauge; die Reinigung erfolgt über das Nitrat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2219). — Orangefarbene Prismen mit 2—2,5 H_2O; wird im Vakuum bei 100° über Schwefelsäure hellgelb. F: 253—255° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in heißem Wasser. — $C_{13}H_{12}O_4N_2 + HNO_3$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 225—230°. Löslich in Wasser und heißem Alkohol.

2. Aminoderivate des 6-Oxy-4-methyl-chinolins $C_{10}H_9ON$.

6-Methoxy-4-aminomethyl-chinolin $C_{11}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methoxy-4-cyan-chinolin bei Einw. von Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 279193; *C.* **1914** II, 1174; *Frdl.* **12**, 734). — Öl. Färbt sich an der Luft violett. — $C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 253° (Zers.).

$CH_2\cdot NH_2$; $CH_3\cdot O\cdot$; N

6-Äthoxy-4-aminomethyl-chinolin $C_{12}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin bei Einw. von Wasserstoff in alkoh. Salzsäure bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 279193; *C.* **1914** II, 1174; *Frdl.* **12**, 734). — Gelbgrüne Nadeln (aus Äther). F: 74°. — $C_{12}H_{14}ON_2 + 2HCl$. Gelbliche Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 262° (Zers.).

$CH_2\cdot NH_2$; $C_2H_5\cdot O\cdot$; N

3. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$.

1. *Aminoderivat des 6-Oxy-4-äthyl-chinolins* $C_{11}H_{11}ON$.

6-Methoxy-4-[α-amino-äthyl]-chinolin $C_{12}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-ketoxim bei Einw. von Wasserstoff in alkoh.-salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Palladiumschwarz (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 285637; *C.* **1915** II, 510; *Frdl.* **12**, 735). — Hellgelbes, grün fluorescierendes Öl. Kp_2: 169—171° (korr.). — $C_{12}H_{14}ON_2 + HCl$. Nadeln. F: 234—235° (Zers.).

$CH(NH_2)\cdot CH_3$; $CH_3\cdot O\cdot$; N

2. *Aminoderivate des 4-[α-Oxy-äthyl]-chinolins* $C_{11}H_{11}ON$.

4-[β-Amino-α-oxy-äthyl]-chinolin, Aminomethyl-[chinolyl-(4)]-carbinol $C_{11}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oximinomethyl-[chinolyl-(4)]-keton bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER,

$CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$; N

B. **46**, 63). — Leicht löslich in Wasser, Äther und Chloroform. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — $C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). F: 208—210° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{12}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. Schwer löslich in Alkohol.

4-[β-Piperidino-α-oxy-äthyl]-chinolin, Piperidinomethyl-[chinolyl-(4)]-carbinol $C_{16}H_{20}ON_2 = NC_9H_6\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Bei der Reduktion von bromwasserstoffsaurem Piperidinomethyl-[chinolyl-(4)]-keton mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 153). — Zähflüssige, gelbliche Masse. — $2C_{16}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb. F: 232° (Zers.). — Pikrat $C_{16}H_{20}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 172—174° (Zers.).

[4-Carbäthoxymethyl-3-äthyl-piperidinomethyl]-[chinolyl-(4)]-carbinol, N-{β-Oxy-β-[chinolyl-(4)]-äthyl}-cincholoipon-äthylester $C_{22}H_{30}O_3N_2 = NC_9H_6\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N<{CH_2 - CH_2 \atop CH_2\cdot CH(C_2H_5)}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [4-Carbäthoxymethyl-3-äthyl-piperidinomethyl]-[chinolyl-(4)]-keton bei Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 155). — Rötliches dickes Öl. — Pikrolonat $C_{22}H_{30}O_3N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Rotbraune Krystalle.

4. Aminoderivate des 6-Oxy-3-äthyl-2-vinyl-indols $C_{12}H_{13}ON$.

6-Methoxy-3-[β-dimethylamino-äthyl]-2-vinyl-indol(?) $C_{15}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 6-Methoxy-2-[α-methoxy-äthyl]-3-[β-dimethylamino-äthyl]-indol sowie aus 6-Methoxy-2-[α-äthoxy-äthyl]-3-[β-dimethylamino-äthyl]-indol beim Behandeln mit verd. Salzsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 957). — Braungelber Niederschlag (aus Methanol + Äther). Ist bei 300° nicht geschmolzen. Leicht löslich in Methanol und Eisessig. — $C_{15}H_{20}ON_2 + HCl$. Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in verd. Salzsäure. — $C_{15}H_{20}ON_2 + HI$. F: 290—295° (Zers.).

[Formel: $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3$ (Benzolring) – $C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ ‖ $C\cdot CH:CH_2$ – NH (?)]

Hydroxymethylat $C_{16}H_{24}O_2N_2 = HNC_8H_3(O\cdot CH_3)(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$(?). *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus 6-Methoxy-3-[β-dimethylamino-äthyl]-2-[α-methoxy-äthyl]-indol beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Benzol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 958). — Jodid $C_{16}H_{23}ON_2\cdot I$. F: 290—292° (Zers.). — Methylschwefelsaures Salz. Verhalten gegen methylalkoholischer Kalilauge: P., R.

d) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

1. Aminoderivat des 2-Methyl-3-[2-oxy-benzyl]-indols $C_{16}H_{15}ON$.

2-Methyl-3-[α-piperidino-2-oxy-benzyl]-indol $C_{21}H_{24}ON_2 = C_6H_4<{C \equiv CH(NC_5H_{10})\cdot C_6H_4\cdot OH \atop NH} >C\cdot CH_3$ [C_6H_4 mit C—$CH(NC_5H_{10})\cdot C_6H_4\cdot OH$, $C\cdot CH_3$, NH]. *B.* Aus 2-Methyl-indol beim Behandeln mit Salicylaldehyd und Piperidin in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2144). — Prismen (aus Aceton + Wasser). F: 201°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Aceton. — Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft rosa.

2. Aminoderivat des 2-Methyl-3-[6-oxy-3-methyl-benzyl]-indols $C_{17}H_{17}ON$.

2-Methyl-3-[α-piperidino-6-oxy-3-methyl-benzyl]-indol $C_{22}H_{26}ON_2$ = [C_6H_4 mit C—$CH(NC_5H_{10})\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$, $C\cdot CH_3$, NH]. *B.* Aus 2-Methyl-indol bei der Kondensation mit 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und Piperidin in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **46**, 2144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

e) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$.

1-Amino-4-oxy-2.3-benzo-carbazol $C_{16}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Zinnchlorid-Doppelsalz entsteht aus 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4)-oxim-(1) beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3720). — Bei Einw. von Luft auf die alkoh. Lösung des Zinnchlorid-Doppelsalzes entsteht eine additionelle Verbindung aus 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4)-imid-(1) und 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4) (S. 423). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Gelbe Krystalle.

OH NH NH₂

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_3N_2 = C_{16}H_{10}ON_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat in Gegenwart von etwas Zinkstaub auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des 1-Amino-4-oxy-2.3-benzo-carbazols (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3720). — Hellgelbe, grünlich fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf gegen 250° (unter vorangehender Zersetzung). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit hellgelber Farbe und blauer Fluorescenz.

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

4-Amino-2.6-dioxy-pyridin bezw. **4-Imino-2.6-dioxo-piperidin** $C_5H_6O_2N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Glutazin** *(S. 511)*. *B.* Zur Bildung aus β-Oxy-β-amino-glutarsäure-äthylester-amid durch Kochen mit Soda-Lösung vgl. v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 203. — Liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd auf 160° oder beim Kochen mit 2-Amino-benzaldehyd in Wasser oder Eisessig 5.7-Dioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Formel III; Syst. No. 3538) und 6-Oxy-[dichinolino-2'.3':2.3;2''.3'':4.5-

I. NH₂ HO· N ·OH   II. NH H₂C C CH₂ OC NH CO

III. OH N N ·OH   IV. N N N ·OH   V. OH OH N N ·OH

pyridin] (Formel IV; Syst. No. 3842) (v. N., S., *B.* **52**, 486). Beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 130—160° oder beim Kochen mit Anthranilsäure in Wasser oder Eisessig erhält man 4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Formel V; Syst. No. 3636) (v. N., S., *J. pr.* [2] **94**, 205).

b) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

6-Methoxy-2-[α-methoxy-äthyl]-3-[β-dimethylamino-äthyl]-indol(?) $C_{16}H_{24}O_2N_2$, Formel VI. *B.* Aus dem Jodid oder dem methylschwefelsauren Salz des Methyl-tetrahydroharmin-hydroxymethylats (Formel VII; Syst. No. 3510) beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (O. FISCHER, *B.* **47**, 104; PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 945, 955). — Tafeln (aus Methanol),

VI. $CH_3\cdot O\cdot$ NH $C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ $C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ (?)   VII. $CH_3\cdot O\cdot$ NH CH_2 CH_2 CH $N(CH_3)_2\cdot OH$ CH_3

Nadeln (aus Petroläther). F: 128—129° (P., R.), 129° (F.). Destilliert unter 10 mm Druck unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser (P., R.). — Liefert beim Behandeln mit verd. Salzsäure das Hydrochlorid des 6-Methoxy-3-[β-dimethylamino-äthyl]-2-vinyl-indols(?) (S. 655); beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Benzol erhält man das methylschwefelsaure Salz des 6-Methoxy-3-[β-dimethylamino-äthyl]-2-vinyl-indol-hydroxymethylats(?) (P., R.).

6-Methoxy-2-[α-äthoxy-äthyl]-3-[β-dimethylamino-äthyl]-indol(?) $C_{17}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz des Methyl-tetrahydroharmin-hydroxymethylats (Syst. No. 3510) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115**, 956). — Krystalline Masse. — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure das Hydrochlorid des 6-Methoxy-3-[β-dimethylamino-äthyl]-2-vinyl-indols(?) (S. 655).

$CH_3\cdot O\cdot$ ... $C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$; NH; $C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$ (?)

c) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_9H_7O_2N$.

1. *Aminoderivate des 2.4-Dioxy-chinolins* $C_9H_7O_2N$.

3-Amino-2.4-dioxy-chinolin $C_9H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4-Dioxo-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* **51**, 1513; Höchster Farbw., D. R. P. 292394; *C.* **1916** II, 41; *Frdl.* **13**, 447) oder mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid (G., *B.* **51**, 1514). Bei der Reduktion von 3-Nitro-2.4-dioxy-chinolin mit Zinn und siedender Salzsäure (G., *B.* **51**, 1514). — Nadeln mit 1 H_2O; ist bei 280° noch nicht geschmolzen (G.). Prismen (aus Alkohol); zersetzt sich bei etwa 270° (H. F.). Sehr schwer löslich in Wasser (G.). — Schwärzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator (G.). Alkalische und ammoniakalische Lösungen werden an der Luft blau (H. F.; G.). Bei der Oxydation des Hydrochlorids mit Ferrichlorid in Wasser bei 80—95° entsteht Isatin (H. F.). — $C_9H_8O_2N_2+HCl+H_2O$. Nadeln. Ist bei 285° noch nicht geschmolzen (G.). Schwer löslich in Wasser unter teilweiser Hydrolyse (H. F.). — $C_9H_8O_2N_2+HI+H_2O$. Nadeln (aus verd. Jodwasserstoffsäure) (G.).

OH; $\cdot NH_2$; $\cdot OH$; N

3-Acetamino-2.4-dioxy-chinolin $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC_9H_4(OH)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3-Amino-2.4-dioxy-chinolins beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **51**, 1514). — Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 200°, ist bei 285° noch nicht geschmolzen.

2. *Aminoderivat des 3.4-Dioxy-chinolins* $C_9H_7O_2N$.

2-Amino-3.4-dioxy-chinolin $C_9H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxo-2-imino-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* **51**, 1511). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Ist gegen 300° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol; löslich in Alkalilaugen. — $C_9H_8O_2N_2+HCl+H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure).

OH; $\cdot OH$; $\cdot NH_2$; N

2. Aminoderivate des 6-Oxy-4-[α-oxy-äthyl]-chinolins $C_{11}H_{11}O_2N$.

6-Äthoxy-4-[β-diäthylamino-α-oxy-äthyl]-chinolin, Diäthylaminomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{17}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diäthylaminomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (KAUFMANN, *B.* **46**, 1836; D. R. P. 283512; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 739). — Krystallinisch. Die schwefelsaure Lösung fluoresciert blau. — Die Lösung schmeckt bitter. — $C_{17}H_{24}O_2N_2+2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 171°. Sehr leicht löslich in Wasser.

$CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$; $C_2H_5\cdot O\cdot$; N

6-Methoxy-4-[β-piperidino-α-oxy-äthyl]-chinolin, Piperidinomethyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{17}H_{22}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus dem Hydrobromid des Piperidinomethyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-ketons bei Einw. von Wasserstoff in verd. Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von Palladiumschwarz (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 151). — Krystalle (aus Äther). F: 109°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther und Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser.

6-Äthoxy-4-[β-piperidino-α-oxy-äthyl]-chinolin, Piperidinomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{18}H_{24}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Bei Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium auf Piperidinomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton in salzsaurer (KAUFMANN, D. R. P. 283512; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 739) oder bromwasserstoffsaurer (K., *B.* **46**, 1835) Lösung. — Krystalle (aus Äther oder Petroläther). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser. — Schmeckt bitter. Physiologische Wirkung: K., *B.* **46**, 1836. — Die schwefelsaure Lösung fluoresciert hellblau und gibt auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak eine smaragdgrüne Färbung.

3. Aminoderivat des 6-Oxy-4-[α-oxy-propyl]-chinolins $C_{12}H_{13}O_2N$.

6-Äthoxy-4-[β-äthylamino-α-oxy-propyl]-chinolin, [α-Äthylamino-äthyl]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{16}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [α-Äthylamino-äthyl]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (KAUFMANN, D. R. P. 283512; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 739). — Bishydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 172—176°.

CH(OH)·CH(CH₃)·NH·C₂H₅ — $C_2H_5·O·$[Chinolinring mit N]

d) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

4 (oder 6) - Amino - 6 (oder 4) - oxy - 2 - [4 - methoxy - β - phenäthyl] - pyridin (?) $C_{14}H_{16}O_2N_2$, Formel I oder II. *B.* Neben anderen Produkten aus Dihydroyangonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 354) beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 150° (BORSCHE, GERHARDT, *B.* **47**, 2916). — Wurde wahrscheinlich nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 235°.

I. NH_2 am Pyridinring; HO·[N]·$CH_2·CH_2·C_6H_4·O·CH_3$ (?)

II. OH am Pyridinring; H_2N·[N]·$CH_2·CH_2·C_6H_4·O·CH_3$ (?)

e) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

2 - Amino - 3.4 - dioxy - aporphin, 2 - Amino - apomorphin $C_{17}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-morphin-hydrochlorid (Syst. No. 4784) beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure im Rohr auf 130° (WIELAND, KAPPELMEIER, *A.* **382**, 328). — Farbloser Niederschlag, der bald violett wird. Leicht löslich in Äther. Löst sich in Soda-Lösung, Ammoniak und Alkalilaugen. Die Lösung in verd. Natronlauge wird beim Aufbewahren erst violett, dann braun. — $C_{17}H_{18}O_2N_2+2HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 260° bis 265°. Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in Salzsäure. Gibt mit Ferrichlorid in Wasser eine violette Färbung, die an der Luft bald in Olivgrün übergeht.

[Formel: CH_2, CH_2, N·CH_3, CH, CH_2, HO·, HO·, NH_2]

3. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen.

x-Amino-[4-methoxy-2-(3.4-dimethoxy-β-phenäthyl)-chinolin], Aminogalipin $C_{20}H_{22}O_3N_2$. Über eine als Aminogalipin aufgefaßte Verbindung siehe bei Nitrogalipin (S. 251).

E. Oxo-amine.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$.

3-Benzalamino-piperidon-(2) $C_{12}H_{14}ON_2$ = $H_2C·CH_2·CH·N:CH·C_6H_5$ / $H_2C·NH·CO$. *B.* Aus 3-Amino-piperidon-(2) (*Hptw., S. 515*) und Benzaldehyd (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 115). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Petroläther). F: ca. 140° bis 142° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, schwerer in Äther. Löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung.

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

2-Aminoacetyl-pyrrol $C_6H_8ON_2 = \begin{matrix} HC & — & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Chloracetyl-pyrrol und konz. Ammoniak im Rohr bei 90—95° (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 264). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, sehr schwer löslich in Ligroin und in heißem Wasser. Löslich in verd. Salzsäure. — Reduziert FEHLINGsche Lösung, ammoniakalische Silber-Lösung, Goldchlorid, Platinchlorid und Palladiumchlorid.

N-α-Pyrroylmethyl-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_4H_4N$. — Chlorid $C_{11}H_{11}ON_2\cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chloracetyl-pyrrol mit Pyridin bis zum beginnenenden Sieden (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 263). Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Petroläther, Benzol und Ligroin. Liefert bei Behandlung mit Kalilauge ockergelbe Krystalle, die unter Zersetzung gegen 153° schmelzen, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Petroläther sind und beim Aufbewahren der Lösung in Benzol oder beim Zufügen von Petroläther zu der Lösung in Benzol ein amorphes, schwer lösliches Produkt, das bei 80° unter Zersetzung schmilzt, geben. — Chloroaurat. Gelbbraun, krystallinisch. — Chloroplatinat. Orangegelb, krystallinisch.

c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_8H_7ON.

1. *Aminoderivate des Oxindols* C_8H_7ON.

3-Amino-oxindol $C_8H_8ON_2 = C_6H_4{<}{\begin{matrix}CH(NH_2)\\NH\end{matrix}}{>}CO$ (*S. 518*). Gibt bei der Oxydation mit Luft oder mit Kaliumferricyanid in wäßr. Lösung Isatin und geringe Mengen Isoindigo (A. MEYER, *C. r.* **167**, 1071). Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd ein orangerotes Kondensationsprodukt.

3-Anilino-oxindol $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4{<}{\begin{matrix}CH(NH\cdot C_6H_5)\\NH\end{matrix}}{>}CO$. *B.* Durch Reduktion von Isatin-β-anil mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1380). — Prismen (aus Benzol). F: 192°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Wird in siedendem Benzol langsam, in kaltem Pyridin rasch oxydiert.

2. *Aminoderivate des Indoxyls* C_8H_7ON.

2-Anilino-indoxyl $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4{<}{\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}}{>}CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Reduktion von Isatin-α-anil mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1381). — Citronengelbe Prismen. F: 115—116°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Ist in feuchtem Zustand leicht oxydierbar. Wird durch kalte alkalische $Na_2S_2O_4$-Lösung nur sehr langsam reduziert. Gibt bei Einw. von Schwefelammonium-Lösung in der Kälte Indoxyl, in der Hitze Indigo. Liefert bei Einw. von heißer verdünnter Salzsäure, von siedender verdünnter Essigsäure oder Eisessig + Acetanhydrid oder von siedender Benzoesäure-Lösung Indigo und das Indirubin-monoanil $C_6H_4{<}{\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}}{>}C{:}C{<}{\begin{matrix}C_6H_4\\C(:N\cdot C_6H_5)\end{matrix}}{>}NH$; die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Umsetzung von 2-Anilino-indoxyl mit Indoxylsäure in heißer alkalischer Lösung und nachfolgender Luftoxydation.

2-[4-Dimethylamino-anilino]-indoxyl $C_{16}H_{17}ON_3 = C_6H_4{<}{\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}}{>}CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von Isatin-α-[4-dimethylamino-anil] mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1382). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 150—155°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in anderen Lösungsmitteln unter Rotfärbung. — Oxydiert sich in feuchtem Zustand an der Luft unter Grünfärbung. Gibt bei Behandlung mit Säuren geringe Mengen Indirubin.

2. Aminoderivat des 5-Methyl-oxindols C_9H_9ON.

3-p-Toluidino-5-methyl-oxindol $C_{16}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 519*). *B.* Durch Reduktion von 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) mit $Na_2S_2O_4$ in 2%iger Natronlauge (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1380). — F: 172—173°. Sehr schwer löslich in heißer Natronlauge.

$CH_3\cdot C_6H_3<\substack{CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ NH-CO}$

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{11}H_{13}ON$.

1. ***Aminoderivat des 4-Methyl-2-phenyl-pyrrolidons-(5)*** $C_{11}H_{13}ON$.

4-Methylamino-1.4-dimethyl-2-phenyl-pyrrolidon-(5) $C_{13}H_{18}ON_2$ = $(CH_3\cdot NH)(CH_3)C$——CH_2, $OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5$ (*S. 520*). — Salz der Chloressigsäure $C_{13}H_{18}ON_2 + 2C_2H_3O_2Cl$. Tafeln (aus Benzol + etwas Methanol). Schmilzt unscharf bei 131—133° (KOHN, *M.* **34**, 1739).

2. ***Aminoderivat des 4.5.7-Trimethyl-oxindols*** $C_{11}H_{13}ON$.

3-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-4.5.7-trimethyl-oxindol $C_{20}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Pseudocumidin mit dichloressigsaurem Kalium und Natriumacetat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (HELLER, *A.* **375**, 278). — Nadeln (aus Äthylenbromid oder Essigester). Zersetzt sich gegen 205° (H., *A.* **375**, 278). — Liefert beim Behandeln mit Jod oder Chromtrioxyd in heißem Eisessig 4.5.7-Trimethyl-isatin (H., *A.* **375**, 278; *B.* **51**, 1280).

d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. Aminoderivate des 3-Oxo-indolenins C_8H_5ON.

2-Anilino-3-oxo-indolenin $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\substack{CO \\ N}>C\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Isatin-α-anil, S. 350.

2-Methylanilino-3-oxo-indolenin, Isatin-α-methylanilid $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\substack{CO \\ N}>C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isatinchlorid und Methylanilin in Benzol (PUMMERER, *B.* **44**, 340, 345). — Blauviolette Tafeln (aus Petroläther). F: 103—104°. Läßt sich der Lösung in Benzol durch 30%ige Essigsäure entziehen. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine Küpe. Wird durch Erwärmen mit Wasser, verd. Alkohol oder verd. Salzsäure sowie durch Einw. von kalter verdünnter Natronlauge in Isatin und Methylanilin gespalten. Geht bei der Einw. von wasserfreiem Methanol in eine gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 262° über, die sich in warmer Natronlauge farblos löst und die Indophenin-Reaktion zeigt. — Bildet mit kalter verdünnter Salzsäure ein rotbraunes Hydrochlorid. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Gibt mit $NaHSO_3$ eine farblose, schwer lösliche Verbindung.

2-Naphthylamino-3-oxo-indolenine $C_{18}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\substack{CO \\ N}>C\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ sind desmotrop mit den Isatin-α-naphthylimiden, S. 351.

2-[4-Dimethylamino-anilino]-3-oxo-indolenin $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_4<\substack{CO \\ N}>C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Isatin-α-[4-dimethylamino-anil], S. 351.

5-Chlor-2-anilino-3-oxo-indolenin $C_{14}H_9ON_2Cl = C_6H_3Cl<\substack{CO \\ N}>C\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 5-Chlor-isatin-anil-(2), S. 358.

5.7-Dibrom-2-anilino-3-oxo-indolenin $C_{14}H_8ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2<\substack{CO \\ N}>C\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 5.7-Dibrom-isatin-anil-(2), S. 361.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_9H_7ON.

1. *Aminoderivat des Chinolons-(2)* C_9H_7ON.

1-Methyl-6-acetamino-chinolon-(2), 1-Methyl-6-acetamino-carbostyril $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 522*). *B.* Bei der Oxydation von 6-Acetamino-chinolin-jodmethylat mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 442).

$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ N(CH_3)-CO\end{smallmatrix}$

2. *Aminoderivate des Chinolons-(4)* C_9H_7ON.

2-Amino-chinolon-(4) $C_9H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\\ NH\cdot C\cdot NH_2\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2-Amino-4-oxy-chinolin, S. 653.

2.3-Diamino-chinolon-(4) $C_9H_9ON_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot NH_2\\ NH\cdot C\cdot NH_2\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2.3-Diamino-4-oxy-chinolin, S. 653.

3. Aminoderivat des 2-Acetyl-indols $C_{10}H_9ON$.

1-Methyl-5-amino-2-acetyl-indol $C_{11}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-5-nitro-2-acetyl-indol mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid-Lösung in Äther (DIELS, DÜRST, *B.* **47**, 289). — Olivgrüne Blättchen (aus Methanol). F: 173°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Benzol, Alkohol, Essigester und Aceton. — $C_{11}H_{12}ON_2 + HCl$. Gelblichbraune Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

$H_2N\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH\\ N(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CO\cdot CH_3$

4. Aminoderivate des 2-Methyl-3-acetyl-indols $C_{11}H_{11}ON$.

2-Methyl-3-dimethylaminoacetyl-indol $C_{13}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-3-chloracetyl-indol und Dimethylamin in Alkohol im Rohr bei 100° (SALWAY, *Soc.* **103**, 355). — Prismen (aus Alkohol). F: 201°. Schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leichter in Alkohol. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 258°.

$C_6H_4<\begin{smallmatrix}C\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2\\ NH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$

Dimethyl-bis-{β-oxo-β-[2-methyl-indolyl-(3)]-äthyl}-ammoniumhydroxyd $C_{24}H_{27}O_3N_3 = \left[C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CO\cdot CH_2-)\\ NH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3\right]_2 N(CH_3)_2\cdot OH$. — Chlorid $C_{24}H_{26}O_2N_3\cdot Cl$. *B.* Neben 2-Methyl-3-dimethylaminoacetyl-indol aus 2-Methyl-3-chloracetyl-indol und Dimethylamin in Alkohol im Rohr bei 100° (S., *Soc.* **103**, 355). Prismen (aus Eisessig). F: 270° (Zers.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$.

4-Piperidinoacetyl-chinolin, Piperidinomethyl-[chinolyl-(4)]-keton $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Bromacetyl-chinolin-hydrobromid und Piperidin in Benzol (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 153). — Dickes gelbes Öl. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz Piperidinomethyl-[chinolyl-(4)]-carbinol. — $C_{16}H_{18}ON_2 + HBr$. F: 178° (Zers.). — $C_{16}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe bis gelbbraune Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei ca. 223°, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 263°. — Pikrat $C_{16}H_{18}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Braungelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 133—134° (Zers.).

$CO\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$ (in 4-Stellung des Chinolins)

[4-Carbäthoxymethyl-3-äthyl-piperidinomethyl]-[chinolyl-(4)]-keton, N-{β-Oxo-β-[chinolyl-(4)]-äthyl}-cincholoiponäthylester $C_{22}H_{28}O_3N_2 = NC_9H_6\cdot CO\cdot CH_2\cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2\cdot CH(C_2H_5)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cincholoiponäthylester (S. 487) und 4-Bromacetyl-chinolin-hydrobromid in Benzol in der Kälte (R., P., K., *B.* **50**, 154). — Rötliches Öl. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz N-{β-Oxy-β-[chinolyl-(4)]-äthyl}-cincholoiponäthylester (S. 655). — $C_{22}H_{28}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraunes Krystallpulver. F: 197° (Zers.). — Pikrolonat $C_{22}H_{28}O_3N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. F: 146—147°.

f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

1. Aminoderivate des Acridons $C_{13}H_9ON$.

2-Anilino-acridon $C_{19}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4'-Anilino-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf ca. 85° (KALB, *B.* **43**, 2213). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 303—305°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in siedendem Alkohol, schwer in Aceton, sehr schwer in Benzol und Äther. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Gegenwart von Calciumchlorid in Äther „Dehydro-2-phenylamino-acridon" (S. 419). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich und fluoresciert blau. — $C_{19}H_{14}ON_2 + HCl$. Rote Tafeln (aus verd. Salzsäure). Färbt sich beim Erhitzen gelb. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkohol unter Dissoziation mit gelber Farbe.

10-Methyl-3.6-diamino-acridon $C_{14}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cyantrypaflavin (S. 680) durch Behandlung mit warmer verdünnter Natronlauge (EHRLICH, BENDA, *B.* **46**, 1945). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: ca. 308° (unkorr.; Dunkelfärbung). Leicht löslich in kaltem Methanol und in heißem Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in siedendem Wasser; die wäßrigen und alkoholischen Lösungen sind farblos und fluorescieren violett, die Lösung in Eisessig ist gelblich und fluoresciert grün. Leicht löslich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe; die Lösung zeigt beim Verdünnen mit viel Wasser schwache gelbgrüne, beim Verdünnen mit viel Alkohol starke himmelblaue Fluorescenz. Gibt bei Reduktion mit Natriumamalgam und Methanol und nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung geringe Mengen Trypaflavin. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und 1n-Salzsäure bei 50° 3.6.3'.6'-Tetraamino-diacridyl-(9.9')-bis-chlormethylat-(10.10') („Bis-trypaflavin", Syst. No. 3767). Gibt mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure eine eosinfarbene Diazo-Lösung, die mit R-Salz einen roten Azofarbstoff liefert.

10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-acridon $C_{18}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3<{CO \atop N(CH_3)}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-9-cyanacridiniumchlorid (Cyanacridiniumorange, S. 680) bei kurzem Erwärmen mit verd. Natronlauge (EHRLICH, BENDA, *B.* **46**, 1949). — Nadeln (aus Alkohol). F: 275—276° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform, Essigester und heißem Toluol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Die Lösungen in Alkohol und Essigester fluorescieren stark, die in Chloroform schwach violett; die Lösungen in Äther und Toluol fluorescieren nicht. Die Lösung in Alkohol nimmt bei Zusatz von verd. Salzsäure gelbe Farbe und grüne Fluorescenz an. Löst sich in siedender verdünnter Salzsäure mit orangegelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und warmer verdünnter Salzsäure 3.6.3'.6'-Tetrakisdimethylamino-diacridyl-(9.9')-bis-chlormethylat-(10.10') („Bis-acridiniumorange", Syst. No. 3767). — Die fast farblose Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert stark blaugrün und wird beim Verdünnen mit Wasser unter Verlust der Fluorescenz gelb.

2. Aminoderivate des 2-Phenyl-indoxyls $C_{14}H_{11}ON$.

2-Amino-2-phenyl-indoxyl (?) $C_{14}H_{12}ON_2(?) = C_6H_4<{CO \atop NH}>C(C_6H_5)\cdot NH_2(?)$. *B.* Aus 3-Oxo-2-phenyl-indolenin (S. 315) und Ammoniak in Äther (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2160). — Gelbe Krystalle (aus Äther). Färbt sich bei 93° rötlich und schmilzt bei 168°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol unter teilweiser Zersetzung. — Wird beim Kochen mit Wasser oder Toluol vollständig gespalten. Wird durch verd. Säuren schon in der Kälte zersetzt.

2-Anilino-2-phenyl-indoxyl (?) $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_4<{CO \atop NH}>C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5(?)$. *B.* Aus 3-Oxo-2-phenyl-indolenin und Anilin (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2161). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: ca. 134°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol.

g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$.

1-Phenyl-5-amino-3.4(CO)-benzoylen-indol $C_{21}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Phenyl-N-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-glycin beim Kochen mit Acetanhydrid (Höchster Farbw., D. R. P. 270789; *C.* **1914** I, 1235; *Frdl.* **11**, 574). — Gelb. Löslich in Alkohol und Chloroform mit gelbgrüner Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter, in rauchender Schwefelsäure mit braunroter, in Chlorsulfonsäure mit braunvioletter Farbe. Unlöslich in Alkalien.

HC——N·C₆H₅, C, CO, NH₂

h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$.

2-Anilino-4.5(CO)-benzoylen-chinolin $C_{22}H_{14}ON_2$, Formel I. *B.* Aus 2-Chlor-4.5(CO)-benzoylen-chinolin und Anilin in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferjodür bei Siedetemperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 256297; *C.* **1913** I, 758; *Frdl.* **11**, 579). — Orangebraune Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 227—229°. Ziemlich leicht löslich in Anilin, löslich in Benzol und Pyridin, sehr schwer löslich in Alkohol; die Lösungen sind braungelb. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Gibt beim Sulfurieren einen gelben Wollfarbstoff.

I. NH·C₆H₅, N, CO
II. NH·C₆H₃<CO>C₆H₄ (CO/CO), N, CO

2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-4.5(CO)-benzoylen-chinolin $C_{30}H_{16}O_3N_2$, Formel II. *B.* Aus 2-Chlor-4.5-(CO)-benzoylen-chinolin und 1-Amino-anthrachinon bei Gegenwart von Natriumacetat und Kupferjodür in siedendem Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 256297; *C.* **1913** I, 758; *Frdl.* **11**, 579). — Orangebraune Krystalle (aus Pyridin oder Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in heißem Pyridin oder Nitrobenzol, unlöslich in siedendem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in siedendem Nitrobenzol einen orangefarbenen Küpenfarbstoff.

i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$.

3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol, Dimethylanilinisatin $C_{24}H_{25}ON_3 = C_6H_4<^{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}_{NH}>CO$ *(S. 527)*. Liefert bei Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 405) (DANAILA, *C. r.* **149**, 794; *C.* **1910** I, 1148).

1-Acetyl-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol, Acetyl-dimethylanilin-isatin $C_{26}H_{27}O_2N_3 = C_6H_4<^{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}_{N(CO\cdot CH_3)}>CO$ *(S. 528)*. Oxydation mit Bleidioxyd in essigsaurer Lösung: DANAILA, *C.* **1910** I, 1148.

5-Chlor-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol $C_{24}H_{24}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-isatin mit Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 105° (DANAILA, *C.* **1910** I, 1148). — Krystalle. F: 247—248°. — Liefert bei Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 5-Chlor-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson.

Cl·, C[C₆H₄·N(CH₃)₂]₂, NH, CO

5.7-Dichlor-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol $C_{24}H_{23}ON_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dichlor-isatin und Dimethylanilin bei Gegenwart von Zinkchlorid bei 105° (DANAILA, *C.* **1910** I, 1148). — F: 290° bis 291°. — Liefert bei Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 3.5-Dichlor-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson.

Cl·, C[C₆H₄·N(CH₃)₂]₂, NH, CO, Cl

5-Brom-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol $C_{24}H_{24}ON_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DANAILA, *C.* **1910** I, 1148). — Mikroskopische Krystalle (aus wäßr. Pyridin). F: 273—274°. — Liefert bei Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 5-Brom-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson.

Br·, C[C₆H₄·N(CH₃)₂]₂, NH, CO

5.7-Dibrom-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol $C_{24}H_{23}ON_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DANAILA, *C.* **1910** I, 1148). — Mikroskopische Krystalle. F: 305—306°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren, sehr schwer in Oxalsäure-Lösung. — Liefert bei Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 3.5-Dibrom-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson.

Br·[Benzolring]—C[C_6H_4·N(CH_3)$_2$]$_2$; NH—CO ; Br

5-Nitro-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol $C_{24}H_{24}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DANAILA, *C.* **1910** I, 1148). — Gelbe mikroskopische Krystalle (aus wäßr. Pyridin). F: 248—249°. — Liefert bei Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 5-Nitro-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson.

O_2N·[Benzolring]—C[C_6H_4·N(CH_3)$_2$]$_2$; NH—CO

k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$.

2-Chlor-5-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-indolenin, 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatinchlorid $C_{25}H_{24}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin und Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* **372**, 279). — Nicht rein erhalten. Grünes Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Löslich in siedendem absolutem Alkohol, schwer löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Glucose und verd. Natronlauge 5.5'-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-indigweiß (Syst. No. 3773a). Wird durch Wasser unter Bildung von 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin zersetzt.

[(CH_3)$_2$N·C_6H_4]$_2$CH·[Benzolring]—CO ; N=CCl

l) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

3-[4-Dimethylamino-phenyl]-3.4(CO)-benzoylen-3.4-dihydro-isochinolin $C_{24}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 481.

OC—[Benzolring] ; CH—C—C_6H_4·N(CH_3)$_2$; CH=N

m) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}ON$.

7-Amino-2-imino-9.9-diphenyl-2.9-dihydro-acridin, „2-Amino-9.9-diphenyl-carbazim" $C_{25}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht bei der Oxydation von 2.7-Diamino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung; man erhält die freie Base durch Behandeln des Doppelsalzes mit Ammoniak (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 389, 390). — Goldglänzende, kupferrote Blättchen (aus Äther). Schmilzt unter Zersetzung beim 240—250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol mit gelblichroter Farbe und gelber Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün in Blau übergeht. — Ist diazotierbar. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. — Hydrochlorid. Grüne, metallglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit grünblauer Farbe. Färbt tannierte Baumwolle bläulichgrün. — $2C_{25}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Grüne, metallglänzende Krystalle. Löslich in Wasser mit grünblauer Farbe.

HN:[Ring]—C(C_6H_5)$_2$—[Benzolring]·NH_2 ; =N—

5-Amino-2-imino-9.9-diphenyl-2.9-dihydro-acridin, „4-Amino-9.9-diphenyl-carbazim" $C_{25}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* **9** [1926], 774. — *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht bei der Oxydation von 2.5-Diamino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung; man erhält die freie Base durch Behandeln des Doppelsalzes mit Natriumdicarbonat-Lösung in Gegenwart von Äther (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* **2**, 387, 388). — Dunkelrote, wahrscheinlich wasserhaltige Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit dunkelroter Farbe (K., G., TSCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich-

HN:[Ring]—C(C_6H_5)$_2$—[Benzolring] ; =N— ; NH_2

braun und wird bei Zusatz von wenig Wasser citronengelb, bei Zusatz von viel Wasser grün (K., G., Tsch.). — Ist diazotierbar (K., G., Tsch.). Die Salze zersetzen sich beim Aufbewahren der Lösungen, rasch beim Kochen, unter Bildung dunkelblauer, in Wasser unlöslicher Produkte (K., G., Tsch.). — $C_{25}H_{19}N_3 + HCl$. Dunkelolivgrün, krystallinisch (K., G., Tsch.). — Eisenchlorid-Doppelsalz. Dunkelolivgrün (K., G., Tsch.). — $2C_{25}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgrüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (K., G., Tsch.).

4.7-Diamino-2-imino-9.9-diphenyl-2.9-dihydro-acridin, „2.5-Diamino-9.9-diphenyl-carbazim" $C_{25}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Goldstein, Vaymatchar, *Helv.* **11** [1928], 246. — *B.* Aus 2.4.7-Trinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin durch Reduktion mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure und nachfolgende Oxydation mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung; man erhält die freie Base durch Behandeln des entstandenen Eisenchlorid-Doppelsalzes mit Ammoniak in Gegenwart von Äther (Kehrmann, Goldstein, Tschudi, *Helv.* **2**, 390). — Rot. Löslich in Äther mit dunkelorangeroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe, die beim Verdünnen über Rosa in Violett übergeht (K., G., Tsch.). — $C_{25}H_{20}N_4 + HCl$ (bei 125°). Kupferglänzende Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser mit violetter Farbe (K., G., Tsch.). Färbt tannierte Baumwolle violett. — Chloroplatinat. Schwarzviolette mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser (K., G., Tsch.).

4.5.7-Triamino-2-imino-9.9-diphenyl-2.9-dihydro-acridin, „2.4.5-Triamino-9.9-diphenyl-carbazim" $C_{25}H_{21}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5.7-Tetranitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin durch Reduktion mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung; man erhält die freie Base durch Behandeln des entstandenen Eisenchlorid-Doppelsalzes mit Natronlauge in Gegenwart von Äther (Kehrmann, Goldstein, Tschudi, *Helv.* **2**, 391, 392). — Bronzeglänzende Blättchen (aus Äther). Löslich in Wasser mit blauer Farbe, in Äther mit violettroter Farbe. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe, die beim Verdünnen über Rosa in Violett, beim Neutralisieren in Blau übergeht. — $C_{25}H_{21}N_5 + HCl$. Kupferglänzende Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser mit blauer Farbe. Färbt tannierte Baumwolle blau.

4.5.7-Triamino-2-imino-9.9-bis-[4-amino-phenyl]-2.9-dihydro-acridin (?), „2.4.5-Triamino-9.9-bis-[4-amino-phenyl]-carbazim" (?) $C_{25}H_{23}N_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.4.5.7-Tetranitro-9.9-bis-[4-nitro-phenyl]-9.10-dihydro-acridin(?) mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure und nachfolgende Oxydation mit Luft in alkal. Lösung (Kehrmann, Goldstein, Tschudi, *Helv.* **2**, 392). — Löslich in Wasser mit blauer, in Äther mit rotvioletter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe, die beim Verdünnen über Rosa und Violett in Blau übergeht. — $C_{25}H_{23}N_7 + HCl$ (bei 125°). Fast schwarze, metallglänzende Prismen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser mit dunkelblauer Farbe. Färbt tannierte Baumwolle dunkelblau.

n) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}ON$.

Verbindung $C_{30}H_{29}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Acridin-aldehyd-(9) mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad und nachfolgende Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure (Porai-Koschitz, Auschkap, Amsler, Ж. **43**, 1589; *C.* **1912** I, 1719). — Nicht rein erhalten. Grüne, bronzeglänzende Tafeln (aus Natriumchlorid-Lösung). Absorptionsspektrum der Base in wäßr. Lösung und des Chlorids in alkoholischer und wäßrig-salzsaurer Lösung: P.-K., Au., A., Ж. **43**, 1595; *C.* **1912** I, 1719. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser 9-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acridin. Geht bei Einw. von Natronlauge allmählich in eine violette Substanz über. — Färbt tannierte Baumwolle etwas bläulicher als Malachitgrün. — Chlorid („Acridylmalachitgrün"). Bronzeglänzendes amorphes Pulver.

o) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-41}ON$.

3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-5-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-oxindol $C_{41}H_{45}ON_5$, s. nebenstehende Formel.

$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3<^{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}_{NH-CO}$

B. Aus 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin und Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* **372**, 282). — Gelbrot, krystallinisch (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 100—120°. Löslich in der Kälte in Benzol, Pyridin, Chloroform und Essigester, in der Hitze in Toluol und Alkohol; sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei Oxydation mit Chloranil in siedendem Alkohol und nachfolgender Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 4-Amino-ω.ω.ω'.ω'-tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-m-xylol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 106).

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

Inakt. Anilinobernsteinsäure-anil $C_{16}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$ *(S. 529).* *B.* Durch Einw. von Anilin auf Fumarsäure bei 140—150°, auf Fumarsäuremonomethylester bei 100° und auf Fumarsäuredimethylester oder -diäthylester bei 125° (WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34**, 1603). — F: 210—211°.

Methylanilinobernsteinsäure-anil $C_{17}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Maleinanil und Methylanilin bei 100° (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1611). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

o-Toluidinobernsteinsäure-o-tolylimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 1 Mol Fumarsäure und 2 Mol o-Toluidin bei 120° (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1605). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

m-Toluidinobernsteinsäure-m-tolylimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Fumarsäure und m-Toluidin bei 120° (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1605). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Äther und Ligroin.

p-Toluidinobernsteinsäure-p-tolylimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Fumarsäure und p-Toluidin bei 150° (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1605). — Farblose Nadeln (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 209° bis 211°. Löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Benzylaminobernsteinsäure-benzylimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Fumarsäure oder Fumarsäurediäthylester und Benzylamin bei 150° (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. Schmeckt bitter.

asymm.-m-Xylidinobernsteinsäure-[2.4-dimethyl-anil] $C_{20}H_{22}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2 \\ OC\cdot N[C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Fumarsäure und asymm. m-Xylidin bei 160° (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1606). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig.

β-Naphthylaminobernsteinsäure-β-naphthylimid $C_{24}H_{18}O_2N_2$ = H_2C——$CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ / $OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CO$. *B.* Aus Fumarsäure und β-Naphthylamin bei mehrstündigem Erhitzen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1604). — Farblose Krystalle (aus Aceton oder Alkohol), gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 250—255° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

p-Phenetidinobernsteinsäure-[4-äthoxy-anil] $C_{20}H_{22}O_4N_2$ = H_2C——$CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO$. *B.* Aus Fumarsäure und p-Phenetidin bei 150° (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Chloroform, schwer in heißem Benzol, Äther und Ligroin.

o-Tolylnitrosaminobernsteinsäure-o-tolylimid $C_{18}H_{17}O_3N_3$ = H_2C——$CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$. *B.* Aus o-Toluidinobernsteinsäure-o-tolylimid durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Essigsäure (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1605). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

m-Tolylnitrosaminobernsteinsäure-m-tolylimid $C_{18}H_{17}O_3N_3$ = H_2C——$CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1605). — Tafeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther.

p-Tolylnitrosaminobernsteinsäure-p-tolylimid $C_{18}H_{17}O_3N_3$ = H_2C——$CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1606). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther.

Benzylnitrosaminobernsteinsäure-benzylimid $C_{18}H_{17}O_3N_3$ = H_2C——$CH\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther.

[2.4-Dimethyl-phenylnitrosamino]-bernsteinsäure-[2.4-dimethyl-anil] $C_{20}H_{21}O_3N_3$ = H_2C——$CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ / $OC\cdot N[C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CO$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1606). — Gelb, undeutlich krystallinisch (aus sehr verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 80—90°. Sehr leicht löslich.

β-Naphthylnitrosaminobernsteinsäure-β-naphthylimid $C_{24}H_{17}O_3N_3$ = H_2C——$CH\cdot N(NO)\cdot C_{10}H_7$ / $OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CO$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1604). — Krystalle (aus Aceton). F: ca. 260°. Löslich in heißem Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

[4-Äthoxy-phenylnitrosamino]-bernsteinsäure-[4-äthoxy-anil] $C_{20}H_{21}O_5N_3$ = H_2C——$CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1609). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

N-Benzalamino-[(ω-benzaminomethyl-ureido)-bernsteinsäure-imid] $C_{20}H_{19}O_4N_5$ = H_2C——$CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Aus Hippenylureidobernsteinsäure-dihydrazid (Ergw. Bd. IX, S. 100) bei längerem Kochen mit Wasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 106). — Krystalle (aus Alkohol). F: 221°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

Aminomaleinsäure-imid $C_4H_4O_2N_2$ = $\begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot NH_2 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $\begin{matrix} H_2C{-\!-}C{:}NH \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ ableiten lassen, s. S. 432 und 433.

c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-[α-amino-äthyliden]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C(NH_2){:}C{-\!-}CO{-\!-}CH \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ ist desmotrop mit dem Imid des 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridins, S. 435.

d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

[6-Chlor-3-anilino-phthalsäure]-anil $C_{20}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit überschüssigem Anilin in Leuchtgas-Atmosphäre (Pratt, Perkins, *Am. Soc.* **40**, 217). — Krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln, die bei längerer Berührung mit der Mutterlauge oder beim Erhitzen für sich oder in Gegenwart von Lösungsmitteln in orangefarbene Prismen übergehen. Die Nadeln schmelzen bei raschem Erhitzen bei 141° (korr.), werden dann rasch wieder fest und schmelzen erneut bei 160°; die Prismen schmelzen bei 160,5° (korr.). 1 g löst sich in 9 cm³ siedendem Eisessig oder in 110 cm³ siedendem Alkohol.

(Formel: $C_6H_5\cdot NH$; —CO>N·C_6H_5; Cl)

[4 (oder 3)-Chlor-3 (oder 4)-anilino-phthalsäure]-anil $C_{20}H_{13}O_2N_2Cl$, Formel I oder II. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von [3.4-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit überschüssigem

(I. $C_6H_5\cdot NH$; Cl·; —CO>N·C_6H_5 — II. Cl; $C_6H_5\cdot NH\cdot$; —CO>N·C_6H_5)

Anilin in Leuchtgas-Atmosphäre (P., P., *Am. Soc.* **40**, 217). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 159,5—160° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig; 1 g löst sich in 70 cm³ siedendem Alkohol.

[4.5.6 (oder 3.5.6)-Trichlor-3 (oder 4)-anilino-phthalsäure]-anil $C_{20}H_{11}O_2N_2Cl_3$, Formel III oder IV. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid

(III. $C_6H_5\cdot NH$; Cl·; Cl·; Cl; —CO>N·C_6H_5 — IV. Cl; $C_6H_5\cdot NH\cdot$; Cl·; Cl; —CO>N·C_6H_5)

mit überschüssigem Anilin in Leuchtgas-Atmosphäre, neben geringen Mengen [x.x-Dichlor-x.x-dianilino-phthalsäure]-anil (P., P., *Am. Soc.* **40**, 207). — Orangefarbene Spieße (aus Alkohol). F: 179,5—180,5° (korr.). 1 g löst sich in 5 cm³ siedendem Eisessig oder in 100 cm³ siedendem Alkohol.

[4.5-Dichlor-3.6-dianilino-phthalsäure]-anil $C_{26}H_{17}O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von [4.5-Dichlor-3.6-dijod-phthalsäure]-anil mit überschüssigem Anilin auf 130—175° (P., P., *Am. Soc.* **40**, 235). — Orangerote Krystalle. F: 181,5—185° (korr.).

(Formel: $C_6H_5\cdot NH$; Cl·; Cl·; $C_6H_5\cdot NH$; —CO>N·C_6H_5)

[x.x-Dichlor-x.x-dianilino-phthalsäure]-anil $C_{26}H_{17}O_2N_3Cl_2$ = $(C_6H_5\cdot NH)_2C_6Cl_2{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Neben überwiegenden Mengen [4.5.6(oder 3.5.6)-Trichlor-3(oder 4)-anilino-phthalsäure]-anil bei mehrstündigem Kochen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit überschüssigem Anilin (P., P., *Am. Soc.* **40**, 207). — Scharlachrote Spieße (aus Alkohol). F: 182,5—183,5° (korr.) (P., P., *Am. Soc.* **40**, 207). Gibt mit der vorangehenden Verbindung Schmelzpunkts-Depression (P., P., *Am. Soc.* **40**, 235).

e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.

1. Aminoderivat des Lactams der 2-[2-Amino-benzoyl]-benzoesäure $C_{14}H_9O_2N$.

Lactam der 2-[2.5-Diamino-benzoyl]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[2-Amino-5-acetamino-benzoyl]-benzoesäure bei kurzem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 258343; *C.* **1913** I, 1481; *Frdl.* **11**, 565). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 265°. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 2-[2.5-Diamino-benzoyl]-benzoesäure (AGFA, D. R. P. 260899; *C.* **1913** II, 193; *Frdl.* **11**, 566). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (5% SO_3-Gehalt) und Borsäure auf 190° 1.4-Diamino-anthrachinon und eine Sulfonsäure des 1.4-Diamino-anthrachinons (AGFA, D. R. P. 260899).

CO, NH₂, CO·NH

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_2N$.

1. ***Aminoderivat des 2-Methyl-3-chinonyl-indols*** $C_{15}H_{11}O_2N$.

2-Methyl-3-[5-anilino-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-indol, 5-Anilino-2-[2-methyl-indolyl-(3)]-chinon $C_{21}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol 2-Methyl-3-chinonyl-indol und 1 Mol Anilin in siedendem absolutem Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3617). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Die alkoh. Lösung wird durch Reduktionsmittel entfärbt und nimmt bei Einw. von Oxydationsmitteln die ursprüngliche Färbung wieder an. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

O, NH·C₆H₅, C, NH, C·CH₃, O

2. ***Aminoderivat des Lactams der 2-[2-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure*** $C_{15}H_{11}O_2N$.

Lactam der 2-[2.5-Diamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure $C_{15}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebener) 2-[2-Amino-5-acetamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure bei kurzem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 258343; *C.* **1913** I, 1481; *Frdl.* **11**, 565). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 280°. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (5% SO_3-Gehalt) auf 180° 1.4-Diamino-2-methyl-anthrachinon (AGFA, D. R. P. 260899; *C.* **1913** II, 193; *Frdl.* **11**, 566).

CO, NH₂, CO·NH, CH₃

f) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1′-Methyl-4-anilino-anthrapyridon $C_{23}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel ($R = C_6H_5$). *B.* Aus 1′-Methyl-4-brom-anthrapyridon und Anilin in Gegenwart von Natriumacetat bei 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 233126; *C.* **1911** I, 1166; *Frdl.* **10**, 609; vgl. B. & Co., D. R. P. 201904; *C.* **1908** II, 1307; *Frdl.* **9**, 736). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) bei 30—40° einen roten Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 233126).

CO, HC, N·CH₃, C, CO, NHR

1′-Methyl-4-o-toluidino-anthrapyridon $C_{24}H_{18}O_2N_2$, s. obenstehende Formel ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$). *B.* Aus 1′-Methyl-4-brom-anthrapyridon und o-Toluidin (BASF, D. R. P. 275671; *C.* **1914** II, 100; *Frdl.* **12**, 472). — Liefert beim Chlorieren in Nitrobenzol-Lösung bei 160—170° einen violettroten Küpenfarbstoff.

1′-Methyl-4-m-toluidino-anthrapyridon $C_{24}H_{18}O_2N_2$, s. obenstehende Formel ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$). *B.* Aus 1′-Methyl-4-brom-anthrapyridon und m-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat bei 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 233126; *C.* **1911** I, 1166; *Frdl.* **10**, 609; vgl. B. & Co., D. R. P. 201904; *C.* **1908** II, 1307; *Frdl.* **9**, 736). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) bei 20—30° einen roten Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 233126).

1′-Methyl-4-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrapyridon (Algolrot BTK) $C_{31}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 537)*. Absorptionsspektrum der mit Borsäure versetzten Lösung in konz. Schwefelsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076.

CO, HC, N·CH₃, C, CO, NH, CO, CO

1'-Methyl-4-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrapyridon $C_{32}H_{17}O_4N_3$, Formel I. *B.* Aus 1'-Methyl-4-amino-anthrapyridon und 2-Brom-1-cyan-anthrachinon bei Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Nitrobenzol (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 126; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Braune Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 315°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170—190° Anthrachinon-methylanthrapyridon-acridon (Formel II; Syst. No. 3633). — Färbt Baumwolle aus braunroter Küpe rot.

g) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{11}O_2N$.

1. *Aminoderivat des 6'-Methyl-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridins]* $C_{18}H_{11}O_2N$.

5'-Amino-6'-methyl-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridin] $C_{18}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und einer Lösung von Nitrobenzol in rauchender Schwefelsäure auf 130—150° (SCHAARSCHMIDT, STAHLSCHMIDT, *B.* **45**, 3455). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Toluol). F: 206—207°. Löslich in Essigsäure und verd. Mineralsäuren mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Blau umschlägt.

2. *Aminoderivat des 7'-Methyl-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridins]* $C_{18}H_{11}O_2N$.

8'-Amino-7'-methyl-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridin] $C_{18}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.8-Diamino-2-methyl-anthrachinon mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und einer Lösung von Nitrobenzol in rauchender Schwefelsäure auf 140° (SCH., ST., *B.* **45**, 3456). — Dunkelrotbraune Krystalle (aus Toluol). F: 100°. Löslich in verd. Mineralsäuren mit violetter Farbe.

h) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$.

1. Aminoderivate des 5-Benzhydryl-isatins $C_{21}H_{15}O_2N$.

5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot$ $C_{25}H_{25}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Isatin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* **372**, 277). — Gelbbraunes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 120°, sintert bei 135°. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure einen blauen Farbstoff. Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatinchlorid (S. 664).

1-Acetyl-5-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin $C_{27}H_{27}O_3N_3$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{N(CO\cdot CH_3)}{>}CO$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Acetylchlorid in Pyridin-Lösung (R., B., *A.* **372**, 278). — Bläulicher Niederschlag (aus Pyridin + Äther). Schmilzt nicht bis 335°. Löslich in kaltem Pyridin, kaltem Chloroform und in heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin und Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure einen bläulichgrünen Farbstoff.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{17}O_2N$.

1. ***Aminoderivat des 5-Methyl-4 (oder 6)-benzhydryl-isatins*** $C_{22}H_{17}O_2N$.

5-Methyl-4 (oder 6)-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin $C_{26}H_{27}O_2N_3$, Formel I oder II. *B.* Aus 5-Methyl-isatin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol beim

I. $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH$; $CH_3\cdot C_6H_2$ <NH·CO·CO>   II. $CH_3\cdot$; $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_2$ <NH·CO·CO>

Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wassserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* **372**, 276). — Rötlichbraun. F: 261°. Löslich in Pyridin und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure einen grünen Farbstoff.

2. ***Aminoderivat des 7-Methyl-5-benzhydryl-isatins*** $C_{22}H_{17}O_2N$.

7-Methyl-5-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin $C_{26}H_{27}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Methyl-isatin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* **372**, 277). — Gelbbrauner Niederschlag (aus Benzol + Petroläther). F: 200—202°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Pyridin, löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure einen blauen Farbstoff.

$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot$ … CO, NH, CO, CH_3

i) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_2N$.

1.3-Bis-[4-dimethylamino-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[4-dimethylamino-cinnamoyl]-indolizin $C_{30}H_{29}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Picolid (S. 409) und 2 Mol 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1077). — Orangefarbene Nadeln (aus Pyridin). F: 227°. Leicht löslich in Säuren.

$C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$; N; C; CH; $CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$

3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-[4-dimethylamino-phenyl]-3-acetyl-pyrrolidin $C_{21}H_{22}O_3N_2 = \begin{matrix} OC & \text{———} & CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) & \cdot & CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus p-Toluidin, 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäure-äthylester in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 280971; *C.* **1915** I, 28; *Frdl.* **12**, 794). — Braunes Pulver. F: 166° (Zers.).

b) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$.

2-Amino-3.4-phthalyl-acridon, 4-Amino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{12}O_3N_2$, Formel I (R = H). *B.* Aus N-[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäure durch Einw. von Chlorsulfonsäure bei 35—40° (Höchster Farbw., D. R. P. 239543, 243586; *C.* **1911** II, 1499; **1912** I, 698; *Frdl.* **10**, 716). Beim Verseifen von 4-p-Toluolsulfamino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 24). — Dunkelblaue Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht unterhalb 410° (U., B.). Unlöslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig, leicht in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol mit blauer Farbe (U., B.). — Gibt eine blutrote Hydrosulfitküpe, aus der Baumwolle blau angefärbt wird (U., B.). Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: H. F.

I. O, HN, CO, O, NHR

4-p-Toluidino-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{28}H_{18}O_3N_2$, Formel I auf S. 671 ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$). *B.* Aus 4-Chlor-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon beim Kochen mit p-Toluidin in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 25). — Blaugrüne Nadeln (aus Nitrobenzol). F: ca. 300°. Unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin, sehr schwer löslich in Toluol und Eisessig, leicht in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol mit grüner Farbe. — Gibt eine violette Küpe, aus der Baumwolle blaugrün angefärbt wird. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

4-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{35}H_{18}O_5N_2$, Formel I auf S. 671 ($R = C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$). *B.* Aus 4-Chlor-anthrachinon-2.1(N); 1′.2′(N)-benzol-acridon und 1-Amino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat (ULLMANN, *B.* **43**, 538; U., BILLIG, *A.* **381**, 25). Aus 4-Amino-anthrachinon-2.1(N); 1′.2′(N)-benzol-acridon und 1-Chlor-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 244705, 262252; *C.* **1912** I, 1067; **1913** II, 397; *Frdl.* **10**, 720; **11**, 678). — Violette Nadeln. Schmilzt nicht unterhalb 410° (U., B.). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in siedendem Diphenylamin und Chinolin mit blauer Farbe (U., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Ätzalkali, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Schwefelsäure einen olivbraunen Küpenfarbstoff (H. F.). Färbt aus blutroter Küpe Baumwolle blaugrau (U., B.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun (U., B.).

4-p-Toluolsulfamino-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{28}H_{18}O_5N_2S$, Formel I auf S. 671 ($R = SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-anthrachinon-2.1(N); 1′.2′(N)-benzol-acridon mit p-Toluolsulfonsäureamid, Kaliumacetat und Kupferacetat in Nitrobenzol (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 23). — Blauschwarze Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 295°. Unlöslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol; 1 Tl. löst sich in 3000 Tln. siedendem Eisessig; sehr schwer löslich in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol mit blauer Farbe.

7-Chlor-2-amino-3.4-phthalyl-acridon, 5′-Chlor-4-amino-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{11}O_3N_2Cl$, Formel II. *B.* Aus 5′-Chlor-4-amino-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon-sulfonsäure-(3) beim Kochen mit Trichlorbenzol oder Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 287615; *C.* **1915** II, 1036; *Frdl.* **12**, 478). — Grünblaues Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Trichlorbenzol, Anilin und Nitrobenzol mit blauer Farbe. — Die violette Hydrosulfitküpe färbt Baumwolle grünblau. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb.

II. [Strukturformel: Cl, O, HN, CO, O, NH_2]

1-Brom-2-amino-3.4-phthalyl-acridon, 3-Brom-4-amino-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{11}O_3N_2Br$, Formel III. *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf N-[3-Brom-4-amino-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäure (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2168; Höchster Farbw., D. R. P. 256626; *C.* **1913** I, 975; *Frdl.* **11**, 678). — Dunkelblaue Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei 260—270° unter Bromwasserstoff-Entwicklung und Bildung eines graublauen Küpenfarbstoffs (H. F.; vgl. U., EI.). Löslich in siedendem Nitrobenzol mit blauer Farbe, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (U., EI.). — Färberische Eigenschaften: U., EI.; H. F. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (H. F.).

III. [Strukturformel: O, HN, CO, Br, O, NH_2]

7-Amino-3.4-phthalyl-acridon, 5′-Amino-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{12}O_3N_2$, Formel IV (R = H). *B.* Durch Reduktion von 5′-Nitro-anthrachinon-2.1(N); 1′.2′(N)-benzol-acridon (S. 446) mit Natriumsulfid in Wasser bei 90—100° (AGFA, D. R. P. 238977; *C.* **1911** II, 1286; *Frdl.* **10**, 706). Beim Erwärmen von 5-Amino-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (15% Anhydrid-Gehalt) auf ca. 60° (ULLMANN, DOOTSON, *B.* **51**, 16). — Blauviolette Tafeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich gegen 340° (U., D.). Löslich in Nitrobenzol und Anilin, sehr schwer löslich in siedendem Toluol und siedendem Pyridin mit reinblauer Farbe, unlöslich in Äther, Alkohol und Aceton (U., D.). — Färbt Baumwolle aus rotvioletter Küpe schwach violett (U., D.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange (U., D.).

IV. [Strukturformel: NHR, O, HN, CO, O]

5′-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-2.1(N);1′.2′(N)-benzol-acridon $C_{35}H_{18}O_5N_2$, Formel IV ($R = C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$). *B.* Aus 5′-Brom-anthrachinon-2.1(N); 1′.2′(N)-benzol-acridon beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Soda und Kupferpulver in Nitrobenzol (AGFA, D. R. P. 236441; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 705). Beim Kochen von 5-Brom-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit 1-Amino-anthra-

chinon, Soda und etwas Kupfer in Nitrobenzol und Erwärmen der entstandenen 2.5-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (AGFA, D. R. P. 241442; C. **1912** I, 104; *Frdl.* **10**, 706). — Dunkelviolette Flocken. Unlöslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Anilin und Nitrobenzol mit blauroter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° Anthrachinon-2.1(N);13.14(N)-cöramidonin-acridon (Syst. No. 3632) (AGFA, D. R. P. 258808; C. **1913** I, 1557; *Frdl.* **11**, 684). — Färbt aus violetter Küpe Baumwolle braun (AGFA, D. R. P. 236441, 241442). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun.

5′ - Benzamino - anthrachinon - 2.1(N); 1′.2′(N) - benzol - acridon $C_{28}H_{16}O_4N_2$, Formel IV (S. 672; R = $CO \cdot C_6H_5$). *B.* Aus 5′-Amino-anthrachinon-2.1(N); 1′.2′(N)-benzol-acridon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (AGFA, D. R. P. 238977; C. **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 707). Beim Kochen von 5′-Brom-anthrachinon-2.1(N); 1′.2′(N)-benzol-acridon mit Benzamid, Soda und etwas Kupfer in Nitrobenzol (AGFA, D. R. P. 238978; C. **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 707). — Violette Krystalle. Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Färbt Baumwolle aus der Küpe violett; diese Färbung wird beim Kochen mit Seifen-Lösung rein blau. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

4. Aminoderivate der Pentaoxo-Verbindungen.

4 - Amino - 1.2; 5.6 - diphthalyl - acridon, 3 - Amino-1.2(N); 2′.1′(N) - dianthrachinon - acridon $C_{29}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. Die Existenz der von ECKERT, HALLA (*M.* **35**, 761) mit dieser Konstitution beschriebenen Verbindung ist auf Grund der Arbeit von SCHAARSCHMIDT (*B.* **50**, 164) zweifelhaft.

O, H_2N, NH, CO, O, O, O

F. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$.

3 - Benzamino - 5 - oxy - 2 - oxo - piperidin, 3 - Benzamino - 5 - oxy - piperidon - (2)
$C_{12}H_{14}O_3N_2 = \begin{matrix} HO \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ H_2C \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Behandeln von δ-Brom-α-benz-amino-γ-valerolacton mit Ammoniak in absolut-alkoholischer Lösung (HAMMARSTEN, C. **1916** II, 1144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226° (MAQUENNEscher Block). Ziemlich schwer löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser γ-Oxy-δ-amino-α-benzamino-n-valeriansäure.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_2N$.

1. *Aminoderivate des 6-Oxy-4-acetyl-chinolins* $C_{11}H_9O_2N$.

6 - Äthoxy - 4 - methylaminoacetyl - chinolin, Methyl-aminomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{14}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Hydrobromid des Brom-methyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-ketons und Methylamin in Alkohol (KAUFMANN, D. R. P. 268931; C. **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 978). — Gelbe Nadeln. F: ca. 180°.

$CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, $C_2H_5 \cdot O$, N

6-Äthoxy-4-dimethylaminoacetyl-chinolin, Dimethylaminomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{15}H_{18}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrobromid des Brommethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-ketons in Benzol durch Behandeln mit wäßr. Dimethylamin-Lösung (KAUFMANN, *B.* **46**, 1835). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 132°. — Hydrobromid. F: 130—140° (Zers.).

6-Äthoxy-4-diäthylaminoacetyl-chinolin, Diäthylaminomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{17}H_{22}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Brommethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton und Diäthylamin in Äther oder Alkohol (KAUFMANN, *B.* **46**, 1834; D. R. P. 268931; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 978). — Gelbes Krystallpulver. F: 131°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung Diäthylaminomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol. Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium entsteht ein bei 165—166° schmelzendes Produkt (K., *B.* **46**, 1836; D. R. P. 283512; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 739). — Monohydrobromid. Farblose Nadeln. — Dihydrobromid. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 193—194° (Zers.).

6-Methoxy-4-piperidinoacetyl-chinolin, Piperidinomethyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{17}H_{20}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus dem Hydrobromid des Brommethyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-ketons und Piperidin in Benzol (RABE, PASTERNACK, KINDLER, *B.* **50**, 151). — Öl. — Bei der Reduktion des Hydrobromids mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in verd. Bromwasserstoffsäure entsteht Piperidinomethyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol. — $C_{17}H_{20}O_2N_2 + HBr$. Gelb. F: 182—185° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol, schwer in Chloroform.

6-Äthoxy-4-piperidinoacetyl-chinolin, Piperidinomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{18}H_{22}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus dem Hydrobromid des Brommethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-ketons und Piperidin in Benzol bei 5° (KAUFMANN, *B.* **46**, 1833; D. R. P. 268931; *C.* **1914** I, 312; *Frdl.* **11**, 978). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 158°. — Bei der Reduktion des Hydrobromids mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium in verd. Bromwasserstoffsäure entsteht Piperidinomethyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol (K., *B.* **46**, 1835; D. R. P. 283512; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 739). — Physiologische Wirkung: K.. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 162°. — $C_{18}H_{22}O_2N_2 + HBr$. Nadeln. F: ca. 189—190°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe; sehr leicht löslich in Säuren.

2. ***Aminoderivate des 8-Oxy-x-acetyl-chinolins*** $C_{11}H_9O_2N$.

8-Methoxy-x-aminoacetyl-chinolin, Aminomethyl-[8-methoxy-chinolyl-(x)]-keton $C_{12}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 8-Methoxy-x-phthalimidoacetyl-chinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 190—200° (FRÄNKEL, GRAUER, *B.* **46**, 2554). — $C_{12}H_{12}O_2N_2 + 1^1/_2(?)HCl$. Krystalle (aus Chloroform und verd. Alkohol). F: 198° (Zers.). Sehr schwer löslich in Chloroform.

8-Methoxy-x-phthalimidoacetyl-chinolin, Phthalimidomethyl-[8-methoxy-chinolyl-(x)]-keton $C_{20}H_{14}O_4N_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Methoxy-x-chloracetyl-chinolin (S. 462) mit Phthalimid-kalium im Rohr auf 160—170° (FRÄNKEL, GRAUER, *B.* **46**, 2553). — F: 219° (aus Ligroin). — Gibt mit konz. Salzsäure im Rohr bei 190—200° Phthalsäure und salzsaures 8-Methoxy-x-aminoacetyl-chinolin.

2. Aminoderivat des 6-Oxy-4-propionyl-chinolins $C_{12}H_{11}O_2N$.

6-Äthoxy-4-[α-äthylamino-propionyl]-chinolin, [α-Äthylamino-äthyl]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton $C_{16}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf [α-Brom-äthyl]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton (KAUFMANN, D. R. P. 283512; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 739). — Das Dihydrochlorid liefert bei der Hydrierung mit Zinkstaub in Eisessig oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz [α-Äthylamino-äthyl]-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-carbinol. — Dihydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 172—176°.

CO·CH(NH·C₂H₅)·CH₃ / C₂H₅·O· / N

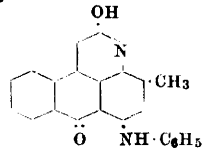
c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1. Aminoderivat des Anthrapyridons $C_{16}H_9O_2N$.

3′-Chlor-4-benzamino-anthrapyridon, 3′-Chlor-4-benzamino-pyridanthron $C_{23}H_{13}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Die Pyridin-Verbindung (s. u.) entsteht beim Kochen von 1-Chloracetamino-4-benzamino-anthrachinon mit Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 506). — Verbindung mit Pyridin $C_{23}H_{13}O_3N_2Cl + C_5H_5N$. Orangefarbene Krystalle. Löslich in Wasser. Färbt tannierte Baumwolle orange.

2. Aminoderivat des 2-Methyl-anthrapyridons $C_{17}H_{11}O_2N$.

4-Anilino-2-methyl-anthrapyridon, 4-Anilino-2-methyl-pyridanthron $C_{23}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Chlor-2-methyl-anthrapyridon beim Kochen mit Anilin und wasserfreiem Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 233126; *C.* **1911** I, 1166; *Frdl.* **10**, 609). — Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) auf 20—30° einen roten Wollfarbstoff.



d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

2-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-3-[4-amino-phenyl]-phthalimidin, Phenolanilinphthaleinanilid $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4<\frac{CO}{C(C_6H_4\cdot NH_2)(C_6H_4\cdot OH)}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180° (ORNDORFF, MURRAY, *Am. Soc.* **39**, 682). — Nadeln (aus Alkohol). F: 252—256° (Zers.). Unlöslich in Benzol und Äther, löslich in Aceton, Methanol und Alkohol. Löst sich in siedenden Alkalien mit blauroter Farbe.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

3-Benzamino-6.7.8-trimethoxy-3-methyl-3.4-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anil, N-Benzoyl-colchinsäure-anil $C_{29}H_{26}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Benzoyl-colchinsäure-anhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 584) beim Erhitzen mit Anilin auf 180° (WINDAUS, *C.* **1911** I, 1640). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 226°.

G. Amino-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_6H_5O_2N$.

1. ***Aminoderivat der Pyridin-carbonsäure-(2)*** $C_6H_5O_2N$. Vgl. a. unter No. 3.

3.5-Dichlor-4-amino-pyridin-carbonsäure-(2), 3.5-Dichlor-4-amino-picolinsäure $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4.5-Trichlor-picolinsäure beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140° (SELL, *Soc.* **99**, 1683). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 172° (unkorr.; Zers.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3.5-Dichlor-4-amino-pyridin. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung.

2. *Aminoderivat der Pyridin-carbonsäure-(3)* $C_6H_5O_2N$. Vgl. a. unter No. 3.

2-Amino-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Amino-nicotinsäure $C_6H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 542)*. Lichtabsorption einer alkoh. Lösung und Fluorescenzspektrum der Säure in Alkohol und in alkoh. Salzsäure und ihres Natriumsalzes in Alkohol (LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 59).

3. *Aminoderivate der Pyridin-carbonsäure-(2) oder der Pyridin-carbonsäure-(3)* $C_6H_5O_2N$.

5-Carbomethoxyamino-pyridin-carbonsäure-(2)-azid oder **6-Carbomethoxyamino-pyridin-carbonsäure-(3)-azid** $C_8H_7O_3N_5$, Formel I oder II. *B.* Aus Isocinchomeronsäurediazid bei kurzem Kochen mit Methanol (H. MEYER, STAFFEN, *M.* **34**, 529). —

I. $CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_5H_3N\cdot CO\cdot N_3$ II. $CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_5H_3N\cdot CO\cdot N_3$

Nadeln (aus Chloroform). Explodiert bei raschem Erhitzen bei 80—100°, schmilzt bei langsamem Erhitzen nach Verfärbung über Gelb, Orange und Braun oberhalb 270°, ohne zu verpuffen. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Geht bei längerem Kochen mit Methanol in 2.5-Bis-carbomethoxyamino-pyridin über.

5-Carbäthoxyamino-pyridin-carbonsäure-(2)-azid oder **6-Carbäthoxyamino-pyridin-carbonsäure-(3)-azid** $C_9H_9O_3N_5$, Formel III oder IV. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (H. M., ST., *M.* **34**, 528). — Nadeln (aus Chloroform oder Aceton). F: 153° (Explosion). Unlöslich in Äther und Petroläther. — Geht bei längerem Kochen mit absol. Alkohol in 2.5-Bis-carbäthoxyamino-pyridin über.

III. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_5H_3N\cdot CO\cdot N_3$ IV. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_5H_3N\cdot CO\cdot N_3$

4. *Aminoderivate der Pyridin-carbonsäure-(4)* $C_6H_5O_2N$.

6-Chlor-2-amino-pyridin-carbonsäure-(4), 6-Chlor-2-amino-isonicotinsäure $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 543)*. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung (H. MEYER, v. BECK, *M.* **36**, 740).

2.6-Diamino-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Diamino-isonicotinsäure $C_6H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-isonicotinsäure mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 210° (H. M., v. B., *M.* **36**, 741). — Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Methylester $C_7H_9O_2N_3 = NC_5H_2(NH_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Suspension von 2.6-Diamino-isonicotinsäure (H. M., v. B., *M.* **36**, 742). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 173°. Wird durch Reiben elektrisch. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, heißem Wasser, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Äther. Die Lösungen fluorescieren blau. — $C_7H_9O_2N_3 + 2HCl$. Grünlichgelbe Nadeln. F: 208° (Zers.).

Amid $C_6H_8ON_4 = NC_5H_2(NH_2)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester bei der Einw. von konz. Ammoniak (H. M., v. B., *M.* **36**, 743). — Blättchen (aus Wasser). F: 256°.

Hydrazid $C_6H_9ON_5 = NC_5H_2(NH_2)_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (H. M., v. B., *M.* **36**, 743). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 260°.

2.6-Bis-benzamino-pyridin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{21}H_{17}O_4N_3 = NC_5H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Diamino-isonicotinsäure-methylester mit Benzoylchlorid (H. M., v. B., *M.* **36**, 745). — Nadeln. F: 312° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Wird durch Reiben stark elektrisch. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung 2.6-Diamino-isonicotinsäurehydrazid.

2. Aminoderivat der 2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) $C_8H_9O_2N$.

6-Amino-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α'-Amino-β-cyan-α.γ-lutidin $C_8H_9N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 544)*. *B.* Aus Diacetonitril beim Erhitzen mit wasserfreier Cyanessigsäure auf 140° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 41).

b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. Aminoderivat der 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_9O_2N$.

4-Amino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-[2.6-Dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig-Chlorwasserstoff (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 178). — Blätter (aus Alkohol). F: 148°. Färbt sich an der Luft dunkelgrün. — Oxydiert sich leicht in alkal. Lösung.

H_2N; $C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; NH; $C \cdot CH_3$

2. Aminoderivate der β-[Indolyl-(3)]-propionsäure $C_{11}H_{11}O_2N$.

In Wasser linksdrehende α-Amino-β-[indolyl-(3)]-propionsäure, l-Tryptophan $C_{11}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 546). Vorkommen und Bildung.* l-Tryptophan findet sich in den Samenhülsen von Pisum sativum und Phaseolus vulgaris (SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **65**, 448, 475); in bleichen Schößlingen von in Mieten ausgewachsenen Zuckerrüben in sehr geringer Menge (v. LIPPMANN, *B.* **49**, 107); mitunter im Extrakt von Secale cornutum (FRÄNKEL, RAINER, *Bio. Z.* **74**, 168); im wäßr. Extrakt des Fleisches von Krabben (SUZUKI, *C.* **1913** I, 1042). Entsteht bei der tryptischen Verdauung von Seide (HUBBARD, *Am. Soc.* **33**, 2033) sowie von Gelatine bei 100° (SCHMIDT, *H.* **67**, 316).

$C \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$; NH; CH

Säure- und Basen-Dissoziationskonstante: KANITZ, *Bio. Z.* **29**, 126.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Bei längerem Aufbewahren von Tryptophan-Mutterlaugen entsteht ein braunes Produkt (ABDERHALDEN, *H.* **78**, 159; **85**, 93). Tryptophan liefert beim Erhitzen mit 25- und 60%iger Salpetersäure auf 90° Oxalsäure; beim Erhitzen mit 60%iger Salpetersäure auf 80° entsteht auch etwas Pikrinsäure (MÖRNER, *H.* **95**, 273, 308). Einw. von Jod auf Tryptophan: PAULY, *H.* **76**, 291. Liefert beim Erwärmen mit Wasser geringe Mengen Indol; größere Mengen Indol entstehen beim Erwärmen mit verd. Soda-Lösung oder besser verd. Natronlauge und etwas Kupfersulfat (HERZFELD, *Bio. Z.* **56**, 89). Liefert beim Kochen mit Methyljodid in methylalkoholischer Natronlauge das Jodmethylat des N.N-Dimethyl-l-tryptophan-methylesters (VAN ROMBURGH, BARGER, *Soc.* **99**, 2069; vgl. jedoch ENGELAND, *Z. Biol.* **63**, 476). Überschichtet man eine wäßr. Lösung von Tryptophan mit Äther und hält einen rotglühenden Glasstab oder eine rotglühende Platinspirale darüber, so entsteht Bis-{[α-carboxy-β-indolyl-(3)-äthylamino]-methyl}-äther(?) (HOMER, *Biochem. J.* **7**, 102; *C.* **1912** I, 1625). l-Tryptophan gibt mit Formaldehyd in wäßr. Lösung bei 38° N-Methylen-l-tryptophan(?); reagiert analog mit Glyoxylsäure (H., *Biochem. J.* **7**, 105, 107; *C.* **1912** I, 1625). Kondensation mit Glyoxal in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd: H., *Biochem. J.* **7**, 110. Über die Bildung von Huminsubstanzen beim Erhitzen von l-Tryptophan mit Formaldehyd oder Benzaldehyd und Salzsäure vgl. GORTNER, *J. biol. Chem.* **26**, 199; G., HOLM, *Am. Soc.* **39**, 2494, beim Erhitzen mit Kohlenhydraten und Salzsäure vgl. ROXAS, *J. biol. Chem.* **27**, 86; G., BLISH, *Am. Soc.* **37**, 1632. l-Tryptophan wird durch verschiedene lebende Hefen bei Gegenwart von Zucker und Nährsalzen in Tryptophol (S. 218) übergeführt (EHRLICH, *B.* **45**, 883). Bei der Einw. des Schimmelpilzes Oidium lactis auf l-Tryptophan in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Invertzucker und Nährsalzen entsteht β-[Indolyl-(3)]-milchsäure (E., JACOBSEN, *B.* **44**, 896). Zum Übergang in Kynurensäure im Organismus des Hundes und des Kaninchens vgl. H., *J. biol. Chem.* **22**, 391; MATSUOKA, *J. biol. Chem.* **35**, 333. Bedeutung von Tryptophan als Bestandteil des Nahrungseiweiß: ABDERHALDEN, *H.* **96**, 16.

Analytisches. Absorptionsspektrum der bei der Oxydation von Tryptophan erhaltenen farbigen Produkte: HOMER, *J. biol. Chem.* **22**, 362. Colorimetrische Untersuchung der Xanthoprotein-Reaktion: MÖRNER, *H.* **107**, 203. Tryptophan gibt mit einer Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung zunächst eine grünblaue, dann eine rein blaue Färbung (ABDERHALDEN, FUCHS, *H.* **83**, 469). Beim Schütteln einer Tryptophan-Lösung mit Natronlauge und Dimethylsulfat und Unterschichten mit konz. Schwefelsäure tritt an der Berührungsfläche eine amethystfarbene Zone auf (EDLBACHER, *H.* **105**, 240). Tryptophan wird in Soda-Lösung durch Mercuriacetat fast vollständig gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch Schwefelwasserstoff wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **40**, 510). Über Farbreaktionen mit Aldehyden vgl. HEIMROD, LEVENE, *Bio. Z.* **25**, 21; HOMER, *Biochem. J.* **7**, 117, 124. Tryptophan gibt mit Alloxan in Wasser eine purpurrote Färbung (HURTLEY, WOOTTON, *Soc.* **99**, 291). — Zur titrimetrischen Bestimmung mit Brom vgl. SIEGFRIED, REPPIN, *H.* **95**, 23. Colorimetrische Bestimmung mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung: HERZFELD, *Bio. Z.* **56**, 261. Bestimmung von Tryptophan in verschiedenen Eiweißstoffen: FASAL, *Bio. Z.* **44**, 394; HERZFELD, *Bio. Z.* **56**, 263; HOMER, *J. biol. Chem.* **22**, 369; FRÄNKEL,

NASSAU, *Bio. Z.* **110**, 288. Bestimmung in normalen und pathologischen Nieren: KURCHIN, *Bio. Z.* **65**, 451.

N.N-Dimethyl-l-tryptophan-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Hypaphorins $C_{14}H_{20}O_3N_2$ = $HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CO_2H$. — Chlorid $C_{14}H_{19}O_2N_2\cdot Cl$ (VAN ROMBURGH, *C.* **1911** I, 1548). — Nitrat $C_{14}H_{19}O_2N_2\cdot O\cdot NO_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 215—220° (VAN R., BARGER, *Soc.* **99**, 2070).

Anhydrid, N.N-Dimethyl-l-tryptophan-methylbetain, Hypaphorin $C_{14}H_{18}O_2N_2$ = $HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH[\overset{+}{N}(CH_3)_3]\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$. *V.* In den Samen von Erythrina Hypaphorus Boerl. (VAN ROMBURGH, *C.* **1911** I, 1548). — *B.* Bei kurzem Erwärmen des Jodmethylats des N.N-Dimethyl-l-tryptophan-methylesters mit 1%iger Natronlauge (VAN R., BARGER, *Soc.* **99**, 2070). — F: 255° (Zers.) (VAN R.). $[\alpha]_D$: +91° bis 93° (VAN R.), +94,7° (verd. Ammoniak; c = 1,4) (VAN R., B.). — Reduziert Permanganat, Goldchlorid und Ferrisalze in der Kälte (VAN R., B.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge unter Bildung von Trimethylamin und Indol (VAN R.; VAN R., B.). — Gibt mit Glyoxylsäure und Schwefelsäure eine violette Färbung (VAN R., B.).

Hydroxymethylat des N.N-Dimethyl-l-tryptophan-methylesters $C_{15}H_{22}O_3N_2$ = $HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Jodid $C_{15}H_{21}O_2N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von l-Tryptophan mit Methyljodid und methylalkoholischer Natronlauge (VAN ROMBURGH, BARGER, *Soc.* **99**, 2069). Tafeln (aus Wasser). F: 197°. 100 g Wasser lösen bei 18° 0,5 g. Liefert beim Erwärmen mit 1%iger Natronlauge Hypaphorin (s. o.).

Bis-{[α-carboxy-β-indolyl-(3)-äthylamino]-methyl}-äther (?) $C_{24}H_{26}O_5N_4$ = $[HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2]_2O$(?). *B.* Man überschichtet l-Tryptophan mit Äther und hält einen rotglühenden Glasstab oder eine rotglühende Platinspirale darüber (HOMER, *Biochem. J.* **7**, 102; *C.* **1912** I, 1625). Aus N-Methylen-l-tryptophan (?) beim Kochen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkalien (H., *Biochem. J.* **7**, 106; *C.* **1912** I, 1625). — Krystalle mit 2 H_2O. F: 324° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und in Alkalien. — Liefert beim Erhitzen auf 150—200° eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_4N_4$, die sich bei 225° unter Bildung von Skatol, Ammoniak und Kohlendioxyd zersetzt.

N-Methylen-l-tryptophan (?) $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(N{:}CH_2)\cdot CO_2H$(?). *B.* Aus l-Tryptophan und Formaldehyd in Wasser bei 38° (H., *Biochem. J.* **7**, 105; *C.* **1912** I, 1625). — Gelbliche Krystalle mit 2 H_2O. F: 235—240° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Beginnt bei 150° sich zu zersetzen. Liefert beim Kochen mit Wasser, verd. Säuren und Alkalien die vorangehende Verbindung.

N-Carboxymethylen-l-tryptophan (?) $C_{13}H_{12}O_4N_2$ = $HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(N{:}CH\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$(?). *B.* Aus Glyoxylsäure und l-Tryptophan in Wasser (H., *Biochem. J.* **7**, 107; *C.* **1912** I, 1625). — Krystalle. F: 324°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; löslich in wäßr. Alkalien, leicht löslich in konz. Säuren. — Liefert beim Erhitzen auf 205° eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_4N_4$, die sich bei 225° unter Bildung von Skatol, Kohlendioxyd und Ammoniak zersetzt. — $NaC_{13}H_{11}O_4N_2 + 4H_2O$.

Glycyl-l-tryptophan $C_{13}H_{15}O_3N_3$ = $HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 549)*. Zur Löslichkeit in Wasser vgl. H. FISCHER, *B.* **43**, 1963 Anm. 4). — Spaltung durch Enzyme: JACOBY, *Bio. Z.* **26**, 337; KOBLANCK, LÖB, *Bio. Z.* **29**, 102. — Wird durch Mercuriacetat in Soda-Lösung gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch Schwefelwasserstoff wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **67**, 121). — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8; K., HAW, *Am. Soc.* **38**, 464.

[l-Leucyl]-l-tryptophan $C_{17}H_{23}O_3N_3$ = $HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 550)*. Wird durch Hefepreßsaft in die Komponenten gespalten (ABDERHALDEN, GEDDERT, *H.* **74**, 399).

[dl-Leucyl]-l-tryptophan $C_{17}H_{23}O_3N_3$ = $HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von l-Tryptophan mit dl-α-Brom-isocaproylbromid in verd. Natronlauge und Behandlung des Reaktionsprodukt mit Ammoniak (ABDERHALDEN, GEDDERT, *H.* **74**, 397). — Wird durch Hefepreßsaft in l-Leucin, l-Tryptophan und [d-Leucyl]-l-tryptophan gespalten.

3. Aminoderivate der β-[2-Methyl-indolyl-(3)]-propionsäure $C_{12}H_{13}O_2N$.

α-Amino-β-[2-methyl-indolyl-(3)]-propionsäure, 2-Methyl-tryptophan $C_{12}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Benzamino-β-[2-methyl-indolyl-(3)]-acrylsäure (S. 577) durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol und folgende Verseifung (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* **91**, 52; BARGER, EWINS, *Biochem. J.* **11**, 61). — Prismen mit

C·CH₂·CH(NH₂)·CO₂H
NH C·CH₃

1 $CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol + Äther) (B., Ew.), Nadeln (aus verd. Alkohol) (ELL., M.). F: 263° bis 273° (B., Ew.), ca. 234° (ELL., M.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (B., Ew.). Schmeckt süßlich (ELL., M.; B., Ew.). — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in siedender wäßriger Lösung 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) (ELL., M.). — Verhalten im Organismus des Kaninchens: ELL., M.; im Organismus des Hundes: B., Ew. — Pikrat $C_{12}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Tafeln (aus Methanol + Petroläther). F: 173° (B., Ew.).

[β-Naphthalinsulfonyl]-2-methyl-tryptophan $C_{22}H_{20}O_4N_2S = HNC_8H_4(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 2-Methyl-tryptophan und β-Naphthalinsulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* 91, 53). — $NaC_{22}H_{19}O_4N_2S$. Nadeln (aus Wasser). F: 172—173°.

c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_2N$.

5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-6-methyl-chinolin mit alkoh. Kalilauge (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* 34, 1572). — Rotbraune bis hellgelbe Masse (aus verd. Essigsäure). F: 218,5° (korr.; Zers.); leicht löslich in Eisessig und Pyridin, schwerer in Wasser, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol und Toluol, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; leicht löslich in Alkalilaugen und Mineralsäuren; die meisten Lösungen sind blaßrot (B., F., *Am. Soc.* 34,

I. HO_2C H_2N N   II. HN CH N OC N   III. HN CO NH OC N

1572). — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk 5-Amino-chinolin (B., F., *Am. Soc.* 34, 1573). Gibt beim Erhitzen mit Formamid im Rohr auf 140° die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3879), beim Schmelzen mit Harnstoff die Verbindung der Formel III (Syst. No. 3888) (B., F., *Am. Soc.* 34, 1577, 1580). Bei der Einw. von siedendem Essigsäureanhydrid entsteht das Azlacton der 5-Acetamino-chinolin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 4551) (B., F., *Am. Soc.* 34, 1574). — $C_{10}H_8O_2N_2 + HCl$. Rote Nadeln oder orangefarbenes Pulver. F: 264,7° (korr.; Zers.); leicht löslich in Wasser mit roter Farbe; schwer löslich in Salzsäure (B., F., *Am. Soc.* 34, 1573).

Methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_9H_5(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) mit Dimethylsulfat und Natriumdicarbonat in Wasser (B., F., *Am. Soc.* 34, 1573). — Rote Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Bildet wasserfrei ein scharlachrotes, amorphes, hygroskopisches Pulver vom Schmelzpunkt 245° (korr.; Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig; löslich in Salzsäure.

5-Benzalamino-chinolin-carbonsäure-(6) $C_{17}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_5(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) mit Benzaldehyd (B., F., *Am. Soc.* 34, 1575). — Nadeln (bei 110°). F: 221,4° (korr.; Zers.). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Petroläther und Benzol.

5-Acetamino-chinolin-carbonsäure-(6) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = NC_9H_5(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen des Azlactons der 5-Acetamino-chinolin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 4551) mit verd. Kalilauge (B., F., *Am. Soc.* 34, 1574). — Gelbe Nadeln (bei 110°). F: 237° (korr.; Zers.). Löslich in Alkohol und verd. Essigsäure; löslich in Mineralsäuren.

d) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. Aminoderivate der Carbazol-carbonsäure-(1) $C_{13}H_9O_2N$.

6-[4-Oxy-anilino]-carbazol-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion des Indophenols $C_{19}H_{12}O_3N_2$ (aus Carbazol-carbonsäure-(1); S. 515) mit Schwefelnatrium (CASSELLA & Co., D. R. P. 241899; *C.* 1912 I, 299; *Frdl.* 10, 260). — Unlöslich in Wasser und verd. Säuren; löslich in verd. Alkalilaugen mit hellgelber Farbe, die durch Oxydation an der Luft oder durch Zusatz von Natriumhypochlorit in Dunkelblau übergeht; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe (C. & Co., D. R. P. 241899). — Gibt beim Kochen mit Natriumpolysulfid und wenig Wasser einen Farbstoff, der Baumwolle aus gelber Küpe dunkelblau färbt (C. & Co., D. R. P. 238857; *C.* 1911 II, 1289; *Frdl.* 10, 306).

$HO \cdot C_6H_4 \cdot NH$ NH CO_2H

Äthylester $C_{21}H_{18}O_3N_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{12}H_7N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion des Indophenols $C_{21}H_{16}O_3N_2$ (aus Carbazol-carbonsäure-(1)-äthylester; S. 515) mit Schwefelnatrium (C. & Co., D. R. P. 241899; *C.* **1912** I, 299; *Frdl.* **10**, 260). — Hellgelb. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren; leicht löslich in verd. Alkalilaugen mit hellgelber Farbe, die durch Oxydation in Blaurot übergeht (C. & Co., D. R. P. 241899). — Gibt beim Kochen mit Natriumpolysulfid und wenig Wasser einen Farbstoff, der Baumwolle aus gelber Küpe dunkelblau färbt (C. & Co., D. R. P. 238857; *C.* **1911** II, 1289; *Frdl.* **10**, 306).

2. Aminoderivat der 9.10-Dihydro-acridin-carbonsäure-(9) $C_{14}H_{11}O_2N$.

10 - Methyl - 3.6-diamino-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure - (9) - nitril, 10 - Methyl - 3.6-diamino-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{15}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamem Erwärmen von 10-Methyl-3.6-diamino-acridiniumchlorid (Trypaflavin) in Soda-Lösung mit Kaliumcyanid-Lösung auf etwa 75° (EHRLICH, BENDA, *B.* **46**, 1942). — Rötliches krystallinisches Pulver. Löslich in verd. Säuren mit rötlichgelber Farbe (E., B.). — Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid in Salzsäure auf 60° Cyantrypaflavin (s. u.) (E., B.; CASSELLA & Co., D. R. P. 269802; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 266). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 10-Methyl-3.6-diamino-acridiniumsulfat und eine Sulfonsäure [unlöslich in Säuren; fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien und in Natriumacetat-Lösung] (E., B.).

CN, CH, H_2N, N, NH_2, CH_3

e) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_2N$.

3.6 - Diamino - acridin - [carbonsäure- (9)- nitril]- hydroxymethylat, 10- Methyl- 3.6- diamino- 9- cyan- acridiniumhydroxyd $C_{15}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{15}H_{13}N_4 \cdot Cl$, Cyantrypaflavin. *B.* Beim Erhitzen von 10-Methyl-3.6-diamino-9-cyan-9.10-dihydro-acridin in Salzsäure mit Ferrichlorid auf 60° (EHRLICH, BENDA, *B.* **46**, 1943; CASSELLA & Co., D. R. P. 269802; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 266; vgl. dazu KEHRMANN, *A.* **414**, 177). Dunkelgrüne Prismen mit metallischem Reflex (aus Wasser). Löslich in Wasser mit fuchsinroter Farbe ohne Fluorescenz (E., B.; C. & Co.). Leicht löslich in Methylalkohol, sehr schwer in Alkohol; die alkoh. Lösungen zeigen schwache orangegelbe Fluorescenz, desgl. die sehr verd. Lösung in Eisessig (E., B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv citronengelber (E., B.) oder orangegelber (KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **51**, 390) Farbe; beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe nach Rot um (E., B.). Die wäßr. Lösung gibt selbst in großer Verdünnung mit verd. Mineralsäuren Niederschläge der Salze (E., B.). Gibt mit verd. Natronlauge bei 80° 10-Methyl-3.6-diamino-acridon, mit konz. Natronlauge blauviolette Flocken, die beim Verdünnen mit viel Wasser mit violettroter Farbe in Lösung gehen (E., B.). Die verd. salzsaure Suspension gibt mit Natriumnitrit eine kornblumenblaue Diazoverbindung (E., B.). Der Tanninlack ist ziemlich alkalibeständig; die auf tannierter Baumwolle erzeugten safraninroten Färbungen sind seife- und sodaecht (E., B.).

CN, H_2N, N, NH_2, HO, CH_3

3.6 - Bis - dimethylamino - acridin - [carbonsäure - (9) - nitril] - hydroxymethylat, 10 - Methyl - 3.6 - bis - dimethylamino - 9 - cyan- acridiniumhydroxyd $C_{19}H_{22}ON_4$ = $(HO)(CH_3)NC_{13}H_6[N(CH_3)_2]_2 \cdot CN$. — Chlorid $C_{19}H_{21}N_4 \cdot Cl$, Cyanacridiniumorange. *B.* Beim Erhitzen von 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-acridiniumsalz mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung auf 95°, Lösen des Reaktionsprodukts in 1n-Salzsäure und Erwärmen mit Ferrichlorid auf 80° (EHRLICH, BENDA, *B.* **46**, 1949; CASSELLA, D. R. P. 269802; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 266). Grüne Krystalle (aus Salzsäure). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser mit violetter Farbe, leicht in Alkohol und Methanol mit violetter Farbe und schwach roter Fluorescenz (E., B.; C. & Co.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe und schwacher grüner Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe über Blau nach Violett um (E., B.; C. & Co.). Liefert beim Kochen mit 1n-Lauge 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-acridon (S. 662) (E., B.). Färbt tannierte Baumwolle und Seide in tiefvioletten Tönen an (E., B.; C. & Co.).

f) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N$.

1. Aminoderivate der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{16}H_{11}O_2N$.

3-Amino-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von Isatin mit ω-Amino-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 288865; *C.* **1916** I, 40; *Frdl.* **12**, 726). Beim Kochen von 3-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Natronlauge (H. F., D. R. P. 287804; *C.* **1915** II, 1062; *Frdl.* **12**, 725). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 222°; löslich in verd. Mineralsäuren (H. F., D. R. P. 287804).

CO_2H · NH_2 · N · C_6H_5

[2-Phenyl-4-carboxy-chinolyl-(3)-amino]-methansulfonsäure[1] $C_{17}H_{14}O_5N_2S = NC_9H_4(C_6H_5)(NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H) \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Erhitzen des Natriumsalzes der 3-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Formaldehyd und Natriumdisulfit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 292393; *C.* **1916** II, 40; *Frdl.* **13**, 826). — Natriumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 140°. Leicht löslich in Methanol und Wasser, schwer in Alkohol und Aceton. Salzsäure fällt die freie Carbonsäure, die beim Kochen Schwefeldioxyd abspaltet.

3-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{18}H_{14}O_3N_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufbewahren von ω-Acetamino-acetophenon und Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 287804; *C.* **1915** II, 1062; *Frdl.* **12**, 725). — Nadeln (aus Methanol). F: 270°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

6-Amino-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von p-Phenylendiamin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol (CIUSA, LUZZATTO, *R. A. L.* [5] **22** I, 306; *G.* **44** I, 66). Durch Kochen von 4-Amino-formanilid, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol und Verseifen der entstehenden Formylaminoverbindung mit Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 294159; *C.* **1916** II, 707; *Frdl.* **13**, 824). Man kondensiert 5-Nitro-isatin mit Acetophenon mit Hilfe von wäßrig-alkoholischer Kalilauge und reduziert die entstandene 6-Nitro-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Zinnchlorür und Salzsäure bei ca. 35° (H. F., D. R. P. 287804; *C.* **1915** II, 1062; *Frdl.* **12**, 725). Beim Verseifen von 6-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Natronlauge (H. F., D. R. P. 294159; vgl. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287216; *C.* **1915** II, 933; *Frdl.* **12**, 713). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 255° (H. F., D. R. P. 287804), 258° (Ch. F. SCH.). Löslich in Äther, Aceton und Alkohol mit grüner Fluorescenz, löslich in heißem Wasser und Natriumcarbonat-Lösung; durch Natriumacetat-Lösung fällbar (Ch. F. SCH.). Löslich in Alkalien mit gelbroter, in Säuren mit roter Farbe (CI., LU.).

CO_2H · H_2N · N · C_6H_5

[2-Phenyl-4-carboxy-chinolyl-(6)-amino]-methansulfonsäure $C_{17}H_{14}O_5N_2S = NC_9H_4(C_6H_5)(NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H) \cdot CO_2H$[1]. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch kurzes Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Formaldehyd und Natriumdisulfit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 292393; *C.* **1916** II, 40; *Frdl.* **13**, 826). — Rote Krystalle. — Beim Kochen der wäßr. Lösung wird Schwefeldioxyd entwickelt. — Natriumsalz. Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). Bleibt bis 300° unverändert. Die wäßr. Lösung fluoresciert.

6-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{18}H_{14}O_3N_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-acetanilid, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287216; *C.* **1915** II, 933; *Frdl.* **12**, 713; Höchster Farbw., D. R. P. 294159; *C.* **1916** II, 707; *Frdl.* **13**, 824). — Natriumsalz. Krystalle.

7-Amino-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 7-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 7-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 292393, 294159; *C.* **1916** II, 40, 707; *Frdl.* **13**, 824, 826). Zersetzt sich bei 281°. Löslich in Methanol.

CO_2H · H_2N · N · C_6H_5

[2-Phenyl-4-carboxy-chinolyl-(7)-amino]-methansulfonsäure $C_{17}H_{14}O_5N_2S = NC_9H_4(C_6H_5)(NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H) \cdot CO_2H$[1]. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Erhitzen des Natriumsalzes der 7-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Formaldehyd und Natriumdisulfit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 292393; *C.* **1916** II, 40; *Frdl.* **13**, 826). — Natriumsalz. Hygroskopisch. Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln schwer löslich bis unlöslich.

7-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{18}H_{14}O_3N_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Amino-acetanilid in Alkohol mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure (Höchster Farbw., D. R. P. 292393, 294159; *C.* **1916** II, 40, 707; *Frdl.* **13**, 824, 826). — F: ca. 280—285°.

2-[2-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Amino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-[2-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure mit wäßr. Ammoniak und Ferrosulfat auf dem Wasserbad (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 279195; *C.* **1914** II, 1175; *Frdl.* **12**, 712). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 225—226°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heißem Alkohol und heißem Essigester, sehr schwer in Äther; löslich in Säuren und Alkalien.

2-[3-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3-Amino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin und 3-Amino-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 288865; *C.* **1916** I, 40; *Frdl.* **12**, 726). Beim Erwärmen von 2-[3-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure mit Natriumsulfid in Wasser (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 279195; *C.* **1914** II, 1175; *Frdl.* **12**, 712). Beim Kochen von 2-[3-Acetamino-phenyl]-cinchoninsäure mit Natronlauge (H. F., D. R. P. 287804; *C.* **1915** II, 1062; *Frdl.* **12**, 725). — Krystalle (aus Wasser). F: 228° (H. F., D. R. P. 287804), 227—228° (unkorr.) (Ch. F. SCH.). Leicht löslich in kochendem Wasser; leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen (Ch. F. SCH.).

{3-[4-Carboxy-chinolyl-(2)]-anilino}-methansulfonsäure $C_{17}H_{14}O_5N_2S = NC_9H_5(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3H$[1]. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Erhitzen des Natriumsalzes der 2-[3-Amino-phenyl]-cinchoninsäure mit Formaldehyd und Natriumdisulfit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 292393; *C.* **1916** II, 40; *Frdl.* **13**, 826). — Rot. — Natriumsalz. Wasserhaltige Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 65°, wird dann wieder fest und verfärbt sich oberhalb 240°. Leicht löslich in Methanol, schwer in Alkohol. Salzsäure scheidet aus der wäßr. Lösung die freie Säure ab.

2-[3-Acetamino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{18}H_{14}O_3N_2 = NC_9H_5(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Isatin und 3-Acetamino-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 287804; *C.* **1915** II, 1062; *Frdl.* **12**, 725). — F: 246° (Zers.) (aus Methanol).

2-[4-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Amino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-[4-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure mit Natriumsulfid in Wasser (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 279195; *C.* **1914** II, 1175; *Frdl.* **12**, 712). — Rotes Pulver. Sintert bei 193—194°, wird wieder fest und schmilzt bei 273°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen.

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{18}H_{16}O_2N_2 = NC_9H_5(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd, Anilin und Brenztraubensäure in Alkohol (CIUSA, LUZZATTO, *R. A. L.* [5] **22** I, 305; *G.* **44** I, 65). — Rubinrote Krystalle (aus Alkohol). F: 192° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; die Lösung in Alkalien ist gelblich; die Lösung in verd. Säuren ist farblos; die Lösungen werden auf Zusatz von Alkohol intensiv rot.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{17}H_{13}O_2N$.

1. *Aminoderivat der 2-p-Tolyl-chinolin-carbonsäure-(4)* $C_{17}H_{13}O_2N$.

6-Amino-2-p-tolyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Amino-2-p-tolyl-cinchoninsäure $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-acetanilid, p-Toluylaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol und Verseifen der erhaltenen Acetaminoverbindung mit Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 294159; *C.* **1916** II, 707; *Frdl.* **13**, 824). — Rot. F: 292°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in wäßr. Aceton fluoresciert grün.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

2. *Aminoderivat der 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)* $C_{17}H_{13}O_2N$.

6-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von p-Toluidin mit 3-Amino-benzaldehyd und Brenztraubensäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287216; *C.* **1915** II, 933; *Frdl.* **12**, 713). Bei der Reduktion von 6-Methyl-2-[3-nitro-phenyl]-cinchoninsäure (Ch. F. SCH.). — F: 239—240°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton und Benzol. — Formaldehydsulfoxylat-verbindung: Ch. F. SCH.

g) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1. **Aminoderivat der 2.4-Diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3)** $C_{18}H_{13}O_2N$.

6-Amino-2.4-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 6-Amino-2.4-diphenyl-3-cyan-pyridin $C_{18}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) mit Oxyessigsäure im Rohr auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 44). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O. F: 213°. — Pikrat $C_{18}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Tiefgelber Niederschlag.

2. **Aminoderivat der 2.4-Di-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(3)** $C_{20}H_{17}O_2N$.

6-Amino-2.4-di-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 6-Amino-2.4-di-p-tolyl-3-cyan-pyridin $C_{20}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluacetodinitril mit Bernsteinsäure in Alkohol im Rohr auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 43). — Krystalle. F: 165°. — Pikrat $C_{20}H_{17}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 205°.

h) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_2N$.

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (?), 2-[4-Dimethylamino-phenyl]-1.2-dihydro-5.6-benzo-cinchoninsäure (?) („α-p-Dimethylamino-phenyl-dihydro-β-naphthocinchoninsäure"(?)) $C_{22}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Darstellung von α-p-Dimethylamino-phenyl-β-naphtho-cinchoninsäure aus Brenztraubensäure, β-Naphthylamin und 4-Dimethylamino-benzaldehyd als Nebenprodukt (CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II, 264; *G.* **46** I, 144; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] **23** II, 269; vgl. C., ZERBINI, *G.* **50** II [1920], 319). — Ziegelrotes Pulver mit $^1/_2$ H_2O (aus verd. Essigsäure). F: 275°; leicht löslich in verschiedenen Lösungsmitteln, unlöslich in kalter verdünnter Essigsäure (C., *G.* **46** I, 144; C., B.). — Liefert bei der Destillation über Natronkalk α-p-Dimethylamino-phenyl-β-naphthochinolin (C., *G.* **46** I, 144; C., B.).

i) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_2N$.

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Dimethylamino-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure („α-p-Dimethylamino-phenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{22}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 553*). Bewirkt Steigerung der Harnsäureausscheidung (CIUSA, LUZZATTO, *R. A. L.* [5] **22** I, 307; *G.* **44** I, 69).

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

6-Amino-2.4-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) $C_9H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-amid-(2) beim Behandeln mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung (KIRPAL, REIMANN, *M.* **38**, 254). — Tafeln (aus Wasser). F: 242° (Zers.). Verbraucht bei der Titration weniger als 2 Mol Alkalilauge.

H. Amino-oxy-carbonsäuren.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{11}O_3N$.

1. ***Aminoderivat der 7-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)*** $C_{16}H_{11}O_3N$.

6-Amino-7-methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Amino-7-methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{17}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-2-acetamino-phenol-methyläther beim Kochen mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 294159; *C.* **1916** II, 707; *Frdl.* **13**, 825). — Orangefarben. Zersetzt sich bei 233°. Leicht löslich in Methanol, löslich in Alkohol, schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

2. ***Aminoderivat der 2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4)*** $C_{16}H_{11}O_3N$.

6-Amino-2-[4-methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Amino-2-[4-methoxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{17}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-acetanilid mit Anisaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 294159; *C.* **1916** II, 707; *Frdl.* **13**, 825). — Braunrotes Produkt (aus Nitrobenzol). Beginnt bei 305° sich zu zersetzen. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln.

J. Amino-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

4-Amino-6-oxo-2.4-dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-amid(?) $C_8H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot C\cdot CO\cdot NH_2 \\ OC\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Man läßt bei —10° bis —15° Ammoniak auf Acetessigsäureamid in Äther oder während längerer Zeit auf Cyclobutandion-(1.3) in Äther einwirken und erhitzt das entstandene gelbe Öl im Wasserstoffstrom auf 110° (CHICK, WILSMORE, *Soc.* **97**, 1992). — Krystalle (aus Aceton). F: 197° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

Monolactam der 2'.5'-Diamino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') $C_{15}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-Amino-5'-acetamino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 258343; *C.* **1913** I, 1481; *Frdl.* **11**, 566). — Orangefarbene Krystalle. F: ca. 340°; fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe (AGFA, D. R. P. 258343). — Liefert beim Behandeln mit einer Mischung aus 6 Tln. rauchender Schwefelsäure (5% Anhydrid-Gehalt) und 1 Tl. wasserfreier Borsäure anfangs bei 190°, dann bei 130—140° und folgendem Zufügen von 1 Tl. rauchender Schwefelsäure (50% Anhydrid-Gehalt) 1.4-Diamino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(x) (AGFA, D. R. P. 261885; *C.* **1913** II, 397; *Frdl.* **11**, 568).

3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

4-Brom-3-amino-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(4)-brommalonsäure-(2), Monolactam der α.α'-Dibrom-β.β'-diamino-adipinsäure-α.α'-dicarbonsäure $C_8H_8O_7N_2Br_2$ = $HO_2C \cdot BrC$——$CH \cdot NH_2$ / $OC \cdot NH \cdot CH \cdot CBr(CO_2H)_2$ (*S. 560*). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 80—90° eine Verbindung $C_7H_8O_4N_3Br$ (s. u.); bei stärkerer Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht das Dilactam der α.β.α'.β'-Tetraamino-adipinsäure (Syst. No. 3774) (TRAUBE, LAZAR, *B.* **46**, 3440, 3444). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 100° erhält man das Silbersalz des Monolactams der β.β'-Diamino-α.α'-dioxy-adipinsäure-α.α-dicarbonsäure (s. u.) (TR., L., *B.* **46**, 3449). — $Ag_2C_8H_6O_7N_2Br_2$. Krystalle (TR., L., *B.* **46**, 3449).

Verbindung $C_7H_8O_4N_3Br$ (Dilactam einer α'-Brom-α.β.β'-triamino-adipinsäure-monocarbonsäure?). *B.* Aus dem Monolactam der α.α'-Dibrom-β.β'-diamino-adipinsäure-α.α'-dicarbonsäure beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 80—90° (TRAUBE, LAZAR, *B.* **46**, 3444). — Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Verkohlt bei 280°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Verhalten bei Einw. von Zinkstaub: TR., L. — Silbersalz. Nadeln. — Hydrobromid. Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Wird durch Wasser sofort zersetzt.

K. Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

4-Amino-anthrapyridon-carbonsäure-(3'), 4-Amino-pyridanthron-carbonsäure-(3') $C_{17}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Malonester auf 200° und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 250885; *C.* **1912** II, 1319; *Frdl.* **11**, 578). — Rotes Pulver (aus Nitrobenzol). Löst sich in heißem Nitrobenzol mit gelblichroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und grüner Fluorescenz.

OH; HO_2C; N; O; NH_2

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

3-Amino-4-oxy-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(4)-oxymalonsäure-(2), Monolactam der β.β'-Diamino-α.α'-dioxy-adipinsäure-α.α'-dicarbonsäure $C_8H_{10}O_9N_2$ = $(HO_2C)(HO)C$——$CH \cdot NH_2$ / $OC \cdot NH \cdot CH \cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Das Silbersalz entsteht aus dem Silbersalz der 4-Brom-3-amino-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(4)-brommalonsäure-(2) (s. o.) beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (TRAUBE, LAZAR, *B.* **46**, 3449). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 180° das Dilactam der β.β'-Diamino-α.α'-dioxy-adipinsäure (Syst. No. 3637). — $AgC_8H_9O_9N_2$. Nadeln.

L. Amino-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

a) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3NS$.

6-Amino-pyridin-sulfonsäure-(3) $C_5H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-pyridin beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50**, 495; *C.* **1923** III, 1021). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 326—327° (Zers.).

SO_3H; H_2N; N

b) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3NS$.

6-Amino-carbazol-sulfonsäure-(3?) $C_{12}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-carbazol-sulfonsäure-(3?) (S. 618) beim Erhitzen mit Eisen in verd. Säuren (Höchster Farbw., D. R. P. 291023; *C.* **1916** I, 777; *Frdl.* **12**, 149). Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 6-Nitro-carbazol-sulfonsäure-(3?) mit Natriumsulfid in wäßr. Lösung (H. F.). — Farbloses Pulver, das an der Luft grau wird. Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Natriumsalz. Blättchen, die an der Luft bald dunkel werden.

$H_2N\cdot$ … $\cdot SO_3H$ (?) … NH

9-Methyl-6-amino-carbazol-sulfonsäure-(3?) $C_{13}H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot NC_{12}H_6(SO_3H)\cdot NH_2$. *B.* Aus 9-Methyl-6-nitro-carbazol-sulfonsäure-(3?) (S. 618) beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung oder mit Zinkstaub in Wasser bei Gegenwart von Natriumchlorid (H. F., D. R. P. 291023; *C.* **1916** I, 777; *Frdl.* **12**, 149). — Blaßviolettes Pulver. Löslich in heißem Wasser.

6-[2.4-Dinitro-anilino]-carbazol-sulfonsäure-(3?) $C_{18}H_{12}O_7N_4S = HNC_{12}H_6(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 6-Amino-carbazol-sulfonsäure-(3?) beim Erwärmen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Soda-Lösung auf 80—90° (H. F., D. R. P. 282317; *C.* **1915** I, 587; *Frdl.* **12**, 308). — Rote Krystalle.

x.x.x-Triamino-carbazol-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_{12}O_3N_4S = HNC_{12}H_4(NH_2)_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6) (S. 619) beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 40—50°, Zufügen von Natriumnitrat oder Kaliumnitrat, Erhitzen auf 90—100° und Reduzieren der entstandenen Trinitrocarbazolsulfonsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure, mit Eisen und Essigsäure oder mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 275975; *C.* **1914** II, 183; *Frdl.* **12**, 150). — Schwer löslich in kaltem Wasser (C. & Co., D. R. P. 275975). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 275896; *C.* **1914** II, 369; *Frdl.* **12**, 343. — $C_{12}H_{12}O_3N_4S + 2HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (C. & Co., D. R. P. 275975).

2. Aminoderivate der Disulfonsäuren.

x-Amino-carbazol-disulfonsäure-(3.6?) $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2 = HNC_{12}H_5(NH_2)(SO_3H)_2$ *(S. 561)*. Verwendung zur Herstellung eines Harnstoff-Derivats: BAYER & Co., D. R. P. 291351; *C.* **1916** I, 913; *Frdl.* **12**, 129.

3-Amino-carbazol-disulfonsäure-(x.x) $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2 = HNC_{12}H_5(NH_2)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-carbazol-disulfonsäure-(x.x) (S. 619) bei der Reduktion mit Ferrosulfat in alkal. Lösung (SCHWALBE, WOLFF, *B.* **44**, 237; *Soc.* **99**, 107). — $K_2C_{12}H_8O_6N_2S_2$. Silbergrau.

M. Amino-oxy-sulfonsäuren.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{27}H_{17}O_2N$.

1. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 6'.3''-Dioxy-9-phenyl-[dibenzo-1'.2':3.4;1''.2'':5.6-acridins]*** $C_{27}H_{17}O_2N$.

6'.3''-Dioxy-9-[4-dimethylamino-phenyl]-[dibenzo-1'.2':3.4; 1''.2'':5.6-acridin]-disulfonsäure-(4'.5'') $C_{29}H_{22}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Erwärmen mit Dimethylanilin und Formaldehyd in salzsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 272612; *C.* **1914** I, 1536; *Frdl.* **11**, 268). — Olivgrün. — Die Lösungen in Natronlauge und in Salzsäure sind orange, die Lösung in Natriumacetat-Lösung ist grüngelb. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert gelbgrün.

$C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ … HO· … N … ·OH … HO_3S … SO_3H

2. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 3'.6''-Dioxy-9-phenyl-[dibenzo-1'.2'':1.2; 1''.2'':7.8-acridins]*** $C_{27}H_{17}O_3N$.

3'.6''-Dioxy-9-[4-dimethylamino-phenyl]-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':7.8-acridin]-disulfonsäure-(5'.4'') $C_{29}H_{22}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Formaldehyd in verd. Salzsäure auf 70—100° (Höchster Farbwerke, D. R. P. 272612; *C.* **1914** I, 1536; *Frdl.* **11**, 268). — Orangerotes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Die Lösungen in Natronlauge und in Salzsäure sind gelb, die Lösung in Natriumacetat-Lösung ist orange. Die gelben Lösungen in konzentrierter bezw. rauchender Schwefelsäure fluorescieren grüngelb bezw. blau.

N(CH3)2, HO3S, SO3H, HO, OH, N

3. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4'.5''-Dioxy-9-phenyl-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':7.8-acridins]*** $C_{27}H_{17}O_3N$.

4'.5''-Dioxy-9-[4-diäthylamino-phenyl]-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':7.8-acridin]-disulfonsäure-(6'.3'') $C_{31}H_{26}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) durch Erhitzen mit Diäthylanilin und Formaldehyd in salzsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 272612; *C.* **1914** I, 1536; *Frdl.* **11**, 268). — Orangegelb. — Die Lösungen in Natronlauge und in Salzsäure sind orange. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure sowie die gelbe Lösung in rauchender Schwefelsäure fluorescieren grün.

N(C2H5)2, HO, SO3H, HO3S, OH, N

N. Amino-oxo-sulfonsäuren.

7-Chlor-2-amino-3.4-phthalyl-acridon-sulfonsäure-(1), 5'-Chlor-4-amino-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon-sulfonsäure-(3) $C_{21}H_{11}O_6N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Kondensation mit dem Kaliumsalz der 5-Chlor-anthranilsäure und Behandlung des Reaktionsprodukts mit rauchender Schwefelsäure bei 20—25° (BASF, D. R. P. 287614; *C.* **1915** II, 1036; *Frdl.* **12**, 477). — Grünes Pulver. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser und Alkohol mit blaugrüner, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe (BASF, D. R. P. 287614). — Liefert beim Kochen mit Trichlorbenzol oder Nitrobenzol 7-Chlor-2-amino-3.4-phthalyl-acridon (BASF, D. R. P. 287615; *C.* **1915** II, 1037; *Frdl.* **12**, 478). — Färbt Wolle aus saurem Bad grün (BASF, D. R. P. 287614).

Cl, O, HN, :O, SO3H, O, NH2

VII. Hydroxylamine.

4-Hydroxylamino-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-nitril, 4-Hydroxylamino-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol bezw. **4-Oximino-2.5-diphenyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3)-nitril, 4-Oximino-2.5-diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolin** $C_{17}H_{13}ON_3$ = $HO\cdot HN\cdot C$——$C\cdot CN$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot N{:}C$——$C\cdot CN$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.5-Diphenyl-3-cyan-Δ^2-pyrrolon-(4) (S. 560) und salzsaurem Hydroxylamin in Methanol bei 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 50). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 170°.

VIII. Hydrazine.

A. Hydrazinoderivate der Stammkerne.

1. Monohydrazine $C_nH_{2n-3}N_3$.

1. Hydrazine $C_5H_7N_3$.

1. ***2-Hydrazino-pyridin, α-Pyridylhydrazin*** $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-pyridin mit überschüssigem Hydrazinhydrat (FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 691). Bei der Reduktion von 2-Nitramino-pyridin mit Zinkstaub und Alkalilauge bei 0° (TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, Ж. **47**, 1295; *C.* **1916** II, 16). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46—48° (TSCH., R.), ca. 46° (FA., FU.). Kp_{20}: 140°; Kp_{55}: 170°; Kp_{140}: 185° (FA., FU.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther (TSCH., R.). — Oxydiert sich an der Luft (TSCH., R.). Reduziert FEHLINGsche Lösung (FA., FU.; TSCH., R.) und ammoniakalische Silber-Lösung (TSCH., R.). Liefert mit Natriumnitrit und Essigsäure die Verbindung der Formel I (Syst. No. 4018) (FA., FU.). Beim Kochen mit Ameisensäure entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3803) (FA., FU.). Bei der Umsetzung mit 2-Chlor-chinolin erhält man N-[Pyridyl-(2)]-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin (FA., FU.). — $2C_5H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Niederschlag. F: 256° (Zers.) (FA., FU.). — **Pikrat** $C_5H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161° (Zers.); unlöslich in Wasser (FA., FU.).

(Formel: $\cdot NH\cdot NH_2$ am N-Ring; I. N—N=N, N=N; II. N—N=N, HC=N)

Acetaldehyd-α-pyridylhydrazon $C_7H_9N_3 = NC_5H_4\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und α-Pyridylhydrazin in Äther (FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 692). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Petroläther). F: 70°. Die Lösung in Alkohol gibt mit einer Spur Kaliumhydroxyd eine rosa Färbung.

Aceton-α-pyridylhydrazon $C_8H_{11}N_3 = NC_5H_4\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Aceton und α-Pyridylhydrazin (FA., FU., *Soc.* **107**, 692). — Prismen (aus Petroläther). F: 73°. Kp_{25}: 145°; Kp_{35}: 160°; Kp_{70}: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren.

Benzaldehyd-α-pyridylhydrazon $C_{12}H_{11}N_3 = NC_5H_4\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und α-Pyridylhydrazin in Essigsäure (FA., FU., *Soc.* **107**, 692; TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, Ж. **47**, 1296; *C.* **1916** II, 16). — Nadeln (aus Wasser), Nadeln oder Prismen (aus Benzol oder Alkohol). F: 148° (FA., FU.), 150—151° (TSCH., R.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (TSCH., R.).

Acetophenon-α-pyridylhydrazon $C_{13}H_{13}N_3 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und α-Pyridylhydrazin in Alkohol (FA., FU., *Soc.* **107**, 693). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90°.

N-Acetyl-N'-α-pyridyl-hydrazin $C_7H_9ON_3 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Pyridylhydrazin und Acetanhydrid (FA., FU., *Soc.* **107**, 694). — Prismen (aus Benzol). F: 150°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol.

1-α-Pyridyl-semicarbazid $C_6H_8ON_4 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem α-Pyridylhydrazin mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (FA., FU., *Soc.* **107**, 694). — Krystalle (aus Wasser). F: 186°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser und in Säuren.

N-α-Pyridylamino-phthalimid, N.N-Phthalyl-N'-α-pyridyl-hydrazin $C_{13}H_9O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von α-Pyridylhydrazin mit Phthalsäureanhydrid in Alkohol (FA., FU., *Soc.* **107**, 694). — Prismen (aus Alkohol). F: 208°.

Brenztraubensäure-α-pyridylhydrazon $C_8H_9O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Pyridylhydrazin und Brenztraubensäure in Äther (FA., FU., *Soc.* **107**, 693). — Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 188° (CO_2-Entwicklung). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform und Benzol; löslich in Säuren und Alkalilaugen.

Brenztraubensäureäthylester-α-pyridylhydrazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Brenztraubensäure-α-pyridylhydrazon mit Alkohol und Schwefelsäure (FA., FU., *Soc.* **107**, 693). Aus α-Pyridylhydrazin und Brenztraubensäureäthylester in alkoh. Lösung (FA., FU.). — Krystalle (aus Petroläther). Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 74°.

2. ***3-Hydrazino-pyridin, β-Pyridylhydrazin*** $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Pyridinring mit ·NH·NH₂ in 3-Stellung, N]

N.N'-Di-β-pyridyl-hydrazin, 3.3'-Hydrazopyridin $C_{10}H_{10}N_4 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_5H_4N$. *B.* Durch Reduktion von β.β'-Azopyridin mit Zinkstaub und siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre (FRIEDL, *M.* **34**, 765). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 190° rötlich und schmilzt bei 202° zu einer roten Flüssigkeit. In reinem Zustand beständig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Oxydiert sich in Gegenwart von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze rasch zu 3.3'-Azopyridin.

2. **4-Hydrazino-2.6-dimethyl-pyridin, γ-Hydrazino-α.α'-lutidin, [2.6-Dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin** $C_7H_{11}N_3$, Formel I.

I. [Pyridinring: NH·NH₂ in 4; CH₃, N, CH₃] II. [Pyridinring: NH·NH·C₆H₅ in 4; CH₃, N, CH₃] III. [N·NH·C₆H₅ =C4; CH₃, N(H), CH₃]

4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin, N-Phenyl-N'-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin $C_{13}H_{15}N_3$, Formel II.

2.6-Dimethyl-pyridon-(4)-phenylhydrazon, Lutidon-phenylhydrazon $C_{13}H_{15}N_3$, Formel III, s. S. 281.

2. Monohydrazine $C_nH_{2n-5}N_3$.

6-Hydrazino-2-methyl-indolin, [2-Methyl-indolinyl-(6)]-hydrazin $C_9H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: H₂N·NH· am Benzolring des Indolins; CH₂, CH·CH₃, NH]

1-Benzoyl-6-hydrazino-2-methyl-indolin $C_{16}H_{17}ON_3 = H_2N \cdot NH \cdot C_6H_3{<}^{CH_2}_{N(CO \cdot C_6H_5)}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert 1-Benzoyl-6-amino-2-methyl-indolin und reduziert das Diazoniumsalz mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 1266). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther und Petroläther. — Scheidet in essigsaurer Lösung mit Galaktose ein Hydrazon (s. Syst. No. 4753 k) ab, nicht aber mit Glucose, Fructose, Mannose, Arabinose und Xylose. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 197°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

1-[1-Benzoyl-2-methyl-indolinyl-(6)]-semicarbazid $C_{17}H_{18}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\N(CO\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Benzoyl-6-hydrazino-2-methyl-indolin und Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung (v. B., *B.* **49**, 1267). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 213°.

4-Phenyl-1-[1-benzoyl-2-methyl-indolinyl-(6)]-thiosemicarbazid $C_{23}H_{22}ON_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\N(CO\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Benzoyl-6-hydrazino-2-methyl-indolin und Phenylsenföl (v. B., *B.* **49**, 1267). — F: 204°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3. Monohydrazine $C_nH_{2n-9}N_3$.

2-Hydrazino-chinolin, [Chinolyl-(2)]-hydrazin $C_9H_9N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 564*). *B.* Entsteht fast quantitativ bei 1-stündigem Kochen von 12 g 2-Chlor-chinolin mit 50 g Hydrazinhydrat (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1978). — F: 142—143°.



Acetaldehyd-[chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{11}H_{11}N_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus [Chinolyl-(2)]-hydrazin und Acetaldehyd in Alkohol unter Kühlung (FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 696). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rosa Färbung.

Aceton-[chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{12}H_{13}N_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus [Chinolyl-(2)]-hydrazin und Aceton (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1978). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 100° (nach vorherigem Erweichen).

Acetophenon-[chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{17}H_{15}N_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und [Chinolyl-(2)]-hydrazin in Eisessig (FARGHER, FURNESS, *Soc.* **107**, 697). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

N-Acetyl-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin $C_{11}H_{11}ON_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [Chinolyl-(2)]-hydrazin und Acetanhydrid (FA., FU., *Soc.* **107**, 698). — Prismen (aus Alkohol). F: 195°.

N-Benzoyl-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin $C_{16}H_{13}ON_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [Chinolyl-(2)]-hydrazin bei der Einw. von Benzoylchlorid oder beim Kochen mit Benzoesäureanhydrid in Alkohol (FA., FU., *Soc.* **107**, 698). — Nadeln (aus Aceton). F: 204°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

N-[Chinolyl-(2)-amino]-succinimid, N.N-Succinyl-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot N{<}\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus [Chinolyl-(2)]-hydrazin und Bernsteinsäureanhydrid beim Erwärmen in Alkohol (FA., FU., *Soc.* **107**, 698). — Blaßgelbe Rhomben (aus Alkohol). Schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur.

N-[Chinolyl-(2)-amino]-phthalimid, N.N-Phthalyl-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin $C_{17}H_{11}O_2N_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot N{<}\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und [Chinolyl-(2)]-hydrazin beim Kochen in Alkohol (FA., FU., *Soc.* **107**, 699). — Blaßorangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 236°.

Brenztraubensäure-[chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{12}H_{11}O_2N_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und [Chinolyl-(2)]-hydrazin in Äther (FA., FU., *Soc.* **107**, 697). — Gelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Färbt sich bei 170° dunkel und zersetzt sich bei 200° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Ammoniak.

Brenztraubensäureäthylester-[chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{14}H_{15}O_2N_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Brenztraubensäure-[chinolyl-(2)-hydrazon] beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure (FA., FU., *Soc.* **107**, 697). — F: 134°.

Acetessigsäureäthylester-[chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{15}H_{17}O_2N_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren eines Gemisches aus Acetessigsäureäthylester und [Chinolyl-(2)]-hydrazin (FA., FU., *Soc.* **107**, 699). — Nadeln (aus Petroläther). F: 90°. — Beim Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht 1-[Chinolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5).

Lävulinsäure-[chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{14}H_{15}O_2N_3 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und [Chinolyl-(2)]-hydrazin in Alkohol (FA., FU., *Soc.* **107**, 698). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-[Pyridyl-(2)]-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin $C_{14}H_{12}N_4 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot C_5H_4N$. *B.* Aus 2-Chlor-chinolin und α-Pyridylhydrazin in Pyridin (FA., FU., *Soc.* **107**, 696). — Krystalle (aus Alkohol). F: 177°. Sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

B. Hydrazino-carbonsäuren.

1. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$.

6-Chlor-2-hydrazino-pyridin-carbonsäure-(4)-hydrazid $C_6H_8ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 2.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(4)-methylester mit Hydrazinhydrat in geringem Überschuß auf dem Wasserbad (H. MEYER, v. BECK, *M.* **36**, 736). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmilzt bei 226° unter Rotfärbung; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Braunfärbung. Löslich in heißem Wasser, verd. Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

[Formel: CO·NH·NH₂ am Pyridinring; Cl· und ·NH·NH₂ neben N]

2. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N$.

Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_{17}H_{13}O_2N$.

1. ***Hydrazinoderivat der 2.5-Diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_{17}H_{13}O_2N$.

4-Phenylhydrazino-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol bezw. **4-Phenylhydrazono-2.5-diphenyl-3-cyan-Δ²-pyrrolin** $C_{23}H_{18}N_4 =$ $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C & \text{——} & C \cdot CN \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C} \cdot NH \cdot & & \overset{\|}{C} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C & \text{——} & C \cdot CN \\ C_6H_5 \cdot H\overset{|}{C} \cdot NH \cdot & & \overset{\|}{C} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Diphenyl-3-cyan-Δ²-pyrrolon-(4) (S. 560) mit überschüssigem Phenylhydrazin (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 49). — Nicht völlig rein erhalten. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 260°. Schwer löslich in Äther.

2. ***Hydrazinoderivat der β-[Indolyl-(2)]-zimtsäure*** $C_{17}H_{13}O_2N$.

β-[3-Phenylhydrazino-indolyl-(2)]-zimtsäure bezw. **β-[3-Phenylhydrazono-indolinyl-(2)]-zimtsäure** $C_{23}H_{19}O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure (S. 560) und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1650). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 221°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol.



IX. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus R·N:NH ableitbar sind.)

A. Mono-azo-derivate der Stammkerne.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-3}N_3 = NC_nH_{2n-4}·N:NH$.

1. Verbindungen $C_6H_9N_3$.

1. *[2.4(oder 3.5)-Dimethyl-pyrryl-(3 oder 2)]-diimid* $C_6H_9N_3$ = $\frac{CH_3·C——C·N:NH}{HC·NH·C·CH_3}$ oder $\frac{CH_3·C——CH}{HN:N·C·NH·C·CH_3}$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3(oder 5)⟩-[2.4-dimethyl-pyrrol] $C_{12}H_{13}O_3N_3S$ = $\frac{CH_3·C——C·N:N·C_6H_4·SO_3H}{HC·NH·C·CH_3}$ oder $\frac{CH_3·C——CH}{HO_3S·C_6H_4·N:N·C·NH·C·CH_3}$. Vgl. hierzu 3(oder 5)-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-pyrrolenin $NC_4H(CH_3)_2:N·NH·C_6H_4·SO_3H$, S. 281.

2. *[2.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-diimid* $C_6H_9N_3$ = $\frac{HC——C·N:NH}{CH_3·C·NH·C·CH_3}$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[2.5-dimethyl-pyrrol] $C_{12}H_{13}O_3N_3S$ = $\frac{HC——C·N:N·C_6H_4·SO_3H}{CH_3·C·NH·C·CH_3}$. Vgl. hierzu 3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-pyrrolenin $\frac{HC——C:N·NH·C_6H_4·SO_3H}{CH_3·C·N:C·CH_3}$, S. 281.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[1.2.5-trimethyl-pyrrol] $C_{13}H_{15}O_3N_3S$ = $\frac{HC——C·N:N·C_6H_4·SO_3H}{CH_3·C·N(CH_3)·C·CH_3}$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von 1.2.5-Trimethyl-pyrrol mit diazotierter Sulfanilsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* **80**, 8, 16).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[1-äthyl-2.5-dimethyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S$ = $\frac{HC——C·N:N·C_6H_4·SO_3H}{CH_3·C·N(C_2H_5)·C·CH_3}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Äthyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Schütteln der äther. Lösung des Reaktionsprodukts mit diazotierter Sulfanilsäure (F., B., *H.* **80**, 8, 16).

2. Verbindungen $C_7H_{11}N_3$.

1. *[3.4.5-Trimethyl-pyrryl-(2)]-diimid* $C_7H_{11}N_3$ = $\frac{CH_3·C——C·CH_3}{HN:N·C·NH·C·CH_3}$.

5-Benzolazo-2.3.4-trimethyl-pyrrol $C_{13}H_{15}N_3$ = $\frac{CH_3·C——C·CH_3}{C_6H_5·N:N·C·NH·C·CH_3}$. Vgl. hierzu 5-Phenylhydrazono-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin $\frac{CH_3·C═C·CH_3}{C_6H_5·NH·N:C·N:C·CH_3}$, S. 282.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 5⟩ - [2.3.4 - trimethyl - pyrrol] $C_{13}H_{15}O_3N_3S$ = $\begin{array}{l} \quad\quad CH_3\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin $\begin{array}{l} \quad\quad\quad CH_3\cdot C\text{===}C\cdot CH_3 \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:\dot{C}\cdot N:\dot{C}\cdot CH_3 \end{array}$, S. 282.

2. ***[2.4.5 - Trimethyl - pyrryl - (3)] - diimid*** $C_7H_{11}N_3$ = $\begin{array}{l} HN:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - [2.3.5 - trimethyl - pyrrol] $C_{13}H_{15}O_3N_3S$ = $\begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.5-trimethyl-pyrrolenin $\begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad CH_3\cdot \dot{C}:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$, S. 282.

3. Verbindungen $C_8H_{13}N_3$.

1. ***[4.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrryl-(2)]-diimid*** $C_8H_{13}N_3$ = $\begin{array}{l} \quad C_2H_5\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ HN:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S$ = $\begin{array}{l} \quad\quad C_2H_5\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrolenin $\begin{array}{l} \quad\quad\quad C_2H_5\cdot C\text{===}C\cdot CH_3 \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:\dot{C}\cdot N:\dot{C}\cdot CH_3 \end{array}$, S. 283.

2. ***[3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrryl-(2)]-diimid*** $C_8H_{13}N_3$ = $\begin{array}{l} \quad CH_3\cdot C\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ HN:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$.

5 - Benzolazo - 2.4 - dimethyl - 3 - äthyl - pyrrol $C_{14}H_{17}N_3$ = $\begin{array}{l} \quad\quad CH_3\cdot C\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin $\begin{array}{l} \quad\quad\quad CH_3\cdot C\text{===}C\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:\dot{C}\cdot N:\dot{C}\cdot CH_3 \end{array}$, S. 283.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S$ = $\begin{array}{l} \quad\quad CH_3\cdot C\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin $\begin{array}{l} \quad\quad\quad CH_3\cdot C\text{===}C\cdot C_2H_5 \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:\dot{C}\cdot N:\dot{C}\cdot CH_3 \end{array}$, S. 284.

3. ***[4.5-Dimethyl-2-äthyl-pyrryl-(3)]-diimid*** $C_8H_{13}N_3$ = $\begin{array}{l} HN:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S$ = $\begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad C_2H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin $\begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad C_2H_5\cdot \dot{C}:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$, S. 285.

4. ***[2.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrryl-(3)]-diimid*** $C_8H_{13}N_3$ = $\begin{array}{l} HN:N\cdot C\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S$ = $\begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad\quad CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin $\begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad CH_3\cdot \dot{C}:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$, S. 285.

5. ***[2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrryl-(3)]-diimid*** $C_8H_{13}N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot N\!:\!NH \\ C_2H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot N\!:\!N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \\ C_2H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}C\!:\!N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \\ C_2H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N\!:\!\overset{|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$, S. 285.

4. **[4-Methyl-2.5-diäthyl-pyrryl-(3)]-diimid** $C_9H_{15}N_3$ = $\begin{matrix} HN\!:\!N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[3-methyl-2.5-diäthyl-pyrrol] $C_{15}H_{19}O_3N_3S$ = $\begin{matrix} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N\!:\!N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3-methyl-2.5-diäthyl-pyrrolenin $\begin{matrix} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\!:\!C\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot \overset{|}{C}\!:\!N\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_2H_5 \end{matrix}$, S. 286.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-5}N_3 = NC_nH_{2n-6}\cdot N\!:\!NH$.

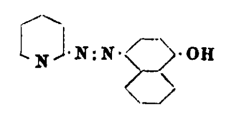
Verbindungen $C_5H_5N_3$.

1. ***α-Pyridyldiimid*** $C_5H_5N_3$, Formel I.

I. $NC_5H_4\cdot N\!:\!NH$ II. $NC_5H_4\cdot N\!:\!N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

Pyridin-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{15}H_{11}ON_3$, Formel II. *B.* Aus β-Naphthol und Natrium-α-pyridin-isodiazotat (S. 702) in absol. Alkohol unter Einleiten von Kohlendioxyd (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. **47**, 1585; *C.* **1916** II, 229; TSCH., Ж. **50**, 513; *C.* **1923** III, 1022). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (TSCH.). Löslich in Äther, unlöslich in Wasser (TSCH.). Löslich in heißer verdünnter Alkalilauge (TSCH., RJ.). Die Lösung in verd. Säuren ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure violett (TSCH.). — Färbt Baumwolle rot (TSCH., RJ.). — $C_{15}H_{11}ON_3$ + HCl. Rote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser, schwer löslich in konz. Salzsäure (TSCH.).

Pyridin-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natrium-α-pyridinisodiazotat (S. 702) auf α-Naphthol in absol. Alkohol unter Einleiten von Kohlendioxyd (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **50**, 515; *C.* **1923** III, 1022). — Grünstichigrote Nadeln. Unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett, die Lösungen in verd. Säuren und Alkalilauge sind rot.



Pyridin-⟨2 azo 4⟩-resorcin $C_{11}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Resorcin und Natrium-α-pyridinisodiazotat in absol. Alkohol unter Einleiten von Kohlendioxyd (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **50**, 516, 518; *C.* **1923** III, 1022). — Orangefarbene mikroskopische Prismen (aus Äther). Zersetzt sich bei 186—188°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalilauge, Soda-Lösung und in Säuren mit orangeroter Farbe. — $NaC_{11}H_8O_2N_3 + H_2O$(?). Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Löslich in heißem Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei 100° nicht; zersetzt sich bei höherer Temperatur. — $C_{11}H_9O_2N_3 + HCl + 2H_2O$. Rote Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. Schwer löslich in Salzsäure.

$NC_5H_4\cdot N\!:\!N\cdot C_6H_3(OH)_2$

2. ***β-Pyridyldiimid*** $C_5H_5N_3$, Formel III.

III. $NC_5H_4\cdot N\!:\!NH$ IV. $NC_5H_4\cdot N\!:\!N\cdot C_5H_4N$

Di-β-pyridyl-diimid, 3.3'-Azopyridin $C_{10}H_8N_4$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 3.3'-Azoxypyridin mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FRIEDL, *M.* **34**, 764). — Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge 3.3'-Hydrazopyridin.

3. Verbindungen $C_nH_{2n-9}N_3 = NC_nH_{2n-10} \cdot N:NH$.

1. **[Indolizyl-(1)]-diimid** $C_8H_7N_3$, Formel I.

I. (Indolizin-Gerüst mit N:NH) II. (Indolizin-Gerüst mit $N:N\cdot C_6H_5$)

1-Benzolazo-pyrrocolin, 1-Benzolazo-indolizin $C_{14}H_{11}N_3$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Pyrrocolin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1073, 1078). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Löslich in warmem Alkohol, Äther und Ligroin. Löslich in verd. Säuren mit roter Farbe.

1-p-Toluolazo-pyrrocolin, 1-p-Toluolazo-indolizin $C_{15}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin und Pyrrocolin in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (SCH., F., *B.* **46**, 1078). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

$N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

1-α-Naphthalinazo-pyrrocolin, 1-α-Naphthalinazo-indolizin $C_{18}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem α-Naphthylamin und Pyrrocolin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (SCH., F., *B.* **46**, 1078). — Braunes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 120°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Löslich in Eisessig und verd. Mineralsäuren mit rotvioletter Farbe.

$N:N\cdot C_{10}H_7$

2. **[5-Methyl-indolizyl-(1)]-diimid** $C_9H_9N_3$, Formel III.

III. (CH_3; N:NH) IV. (CH_3; $N:N\cdot C_6H_5$)

1-Benzolazo-5-methyl-pyrrocolin, 1-Benzolazo-5-methyl-indolizin $C_{15}H_{13}N_3$, Formel IV. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 5-Methyl-pyrrocolin in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 673, 678). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Löslich in heißem Alkohol. Die Lösung in verd. Säuren ist rot.

4. Verbindungen $C_nH_{2n-11}N_3 = NC_nH_{2n-12} \cdot N:NH$.

1. Verbindungen $C_9H_7N_3$.

1. *[Chinolyl-(3)]-diimid* $C_9H_7N_3$, Formel V.

V. (Chinolin mit N:NH) VI. (Chinolin mit N:N·, OH-Naphthyl)

Chinolin-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{19}H_{13}ON_3$, Formel VI. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-chinolin und β-Naphthol in alkal. Lösung (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 743, 753). — Rotes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 185—186°.

2. *[Chinolyl-(5)]-diimid* $C_9H_7N_3$, Formel VII.

VII. (HN:N) VIII. ($HO\cdot C_6H_4\cdot N:N$)

Chinolin-⟨5 azo 4⟩-phenol $C_{15}H_{11}ON_3$, Formel VIII. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-chinolin und Phenol in alkal. Lösung (FOX, *Soc.* **97**, 1346). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 274°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Absorptionsspektrum in Alkohol: F. — $C_{15}H_{11}ON_3 + HCl$. Schmilzt nicht unterhalb 281°. — $C_{15}H_{11}ON_3 + 2HCl$. Rotes Pulver.

Chinolin-⟨5 azo 4⟩-phenol-äthyläther, Chinolin-⟨5 azo 4⟩-phenetol $C_{17}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chinolin-⟨5azo4⟩-phenol mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (FOX, *Soc.* **97**, 1347). — Hellbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126°. Löslich in Alkohol mit gelber Farbe.

$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N$

Chinolin-⟨5 azo 4⟩-phenol-acetat $C_{17}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chinolin-⟨5azo4⟩-phenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FOX, *Soc.* **97**, 1346). — Hellbraune Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 192—193°.

$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N$

2. **[2-Methyl-chinolyl-(3)]-diimid** $C_{10}H_9N_3$, Formel I.

I. (·N:NH, N, ·CH₃) II. (·N:N·C₆H₄·NH₂, N, ·CH₃)

[2-Methyl-chinolin]-⟨3 azo 4⟩-anilin, Chinaldin-⟨3 azo 4⟩-anilin $C_{16}H_{14}N_4$, Formel II. *B.* Durch Umlagerung von 3-Benzoldiazoamino-2-methyl-chinolin in üblicher Weise (STARK, HOFFMANN, *B.* **46**, 2702). — Rotgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 98—99°.

5. Verbindungen $C_nH_{2n-17}N_3 = NC_nH_{2n-18}\cdot N:NH$.

[7-Phenyl-indolizyl-(1)]-diimid $C_{14}H_{11}N_3$, Formel III.

III. (CH, N, C, CH, C₆H₅, N:NH) IV. (CH, N, C, CH, C₆H₅, N:N·C₆H₅)

1-Benzolazo-7-phenyl-pyrrocolin, 1-Benzolazo-7-phenyl-indolizin $C_{20}H_{15}N_3$, Formel IV. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 7-Phenyl-pyrrocolin in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 673, 681). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 110°. Die Lösung in konz. Säuren ist braunrot.

6. Verbindungen $C_nH_{2n-21}N_3 = NC_nH_{2n-22}\cdot N:NH$.

[2.3-Benzo-carbazolyl-(1)]-diimid $C_{16}H_{11}N_3$, Formel V.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1 (?)⟩-[2.3-benzo-carbazol] $C_{22}H_{14}O_2N_4$, Formel VI. *B.* Aus 2.3-Benzo-carbazol und 3-Nitro-benzoldiazoniumsalz in essigsaurer Lösung (KEHR-



MANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3716, 3717). — Rote Nadeln. F: 224°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure und folgender Acetylierung das Acetylderivat des 1(?)-Amino-2.3-benzo-carbazols (S. 645).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1 (?)⟩-[2.3-benzo-carbazol] $C_{22}H_{14}O_2N_4$, Formel VI. *B.* Aus 2.3-Benzo-carbazol und 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz in essigsaurer Lösung (K., OU., R., *B.* **46**, 3716, 3717). — Rotviolette Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: ca. 300°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln.

B. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.

1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

2-Benzolazo-3-oxy-indol, 2-Benzolazo-indoxyl bezw. **2-Phenylhydrazono-3-oxo-indolin, Isatin-α-phenylhydrazon** $C_{14}H_{11}ON_3$, Formel VII bezw. VIII *(S. 583)*. *B.* Beim Schütteln von 1.1'-Bis-β-naphthylhydrazino-indigo mit Zinkstaub und Eisessig unter

VII. (C·OH, NH, C·N:N·C₆H₅) VIII. (CO, NH, C:N·NH·C₆H₅)

Luftabschluß und Behandeln der vom abgeschiedenen β-Naphthylamin befreiten Reaktions-Lösung mit Phenylhydrazin in der Kälte (ALBERT, HURTZIG, *B.* **52**, 534, 542). Bei kurzem Erhitzen von [Indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo-monoanil $C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C{:}C{<}{}^{C(:N\cdot C_6H_5)}_{C_6H_4}{>}NH$ mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (PUMMERER, *B.* **44**, 348, 355). Aus [Thio-naphthen-(3)]-[indol-(2)]-indigo $C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C{:}C{<}{}^{CO}_{C_6H_4}{>}S$ beim Schmelzen mit Phenylhydrazin (P., *B.* **44**, 349). — Rotgelbe Tafeln (aus Eisessig oder Aceton). F: 236° (v. AUWERS, *A.* **381**, 311), 240° (P.), 242° (bei raschem Erhitzen) (AL., H.). — Wandelt sich beim Erwärmen mit verd. Salzsäure und etwas Phenylhydrazin in Isatin-β-phenylhydrazon (S. 354) um (AL., H.).

1-Benzoyl-2-benzolazo-3-oxy-indol, 1-Benzoyl-2-benzolazo-indoxyl bezw. 1-Benzoyl-2-phenylhydrazono-3-oxo-indolin, N-Benzoyl-isatin-α-phenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N(CO\cdot C_6H_5)}{>}C\cdot N:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO\cdot C_6H_5)}{>}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Isatin-α-phenylhydrazon mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. AUWERS, *A.* **381**, 307, 311). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 188—189°. Leicht löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Anilin. Beim Erwärmen mit alkoh. Alkalilauge entsteht Isatin-α-phenylhydrazon.

2-Benzolazo-5-brom-3-oxy-indol, 2-Benzolazo-5-brom-indoxyl bezw. 5-Brom-3-oxo-2-phenylhydrazono-indolin, 5-Brom-isatin-phenylhydrazon-(2) $C_{14}H_{10}ON_3Br$, Formel I bezw. II. *B.* Aus dem salzsauren Salz der Verbindung $C_{16}H_{14}O_5N_4Br_2$ (Ergw. Bd. X, S. 94) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (HELLER, *B.* **43**, 2898). — Dunkelrote Krystalle (aus Amylalkohol). F: 242—243°. Löslich in Aceton, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in warmer verdünnter Natronlauge; die Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt.

I. Br· —C·OH, NH—C·N:N·C$_6$H$_5$ II. Br· —CO, NH—C:N·NH·C$_6$H$_5$

b) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

Azoderivate der Monooxy-Verbindungen C_9H_7ON.

1. ***Azoderivat des 6-Oxy-chinolins*** C_9H_7ON.

5-Benzolazo-6-oxy-chinolin $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 584*). Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 160—161,5° (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 2147). [Formel: C$_6$H$_5$·N:N, HO·, N]

2. ***Azoderivate des 8-Oxy-chinolins*** C_9H_7ON.

5-Benzolazo-8-oxy-chinolin $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 584*). Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (FOX, *Soc.* **97**, 1339). Löslich in Benzol und Pyridin. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von konz. Salzsäure tiefviolett. Absorptionsspektrum in Alkohol und in konz. Salzsäure: F. — Verhalten gegen Alkylierungsmittel und gegen Essigsäureanhydrid: F. — $C_{15}H_{11}ON_3 + HCl$. Dunkelrote Nadeln. F: 223°. — $C_{15}H_{11}ON_3 + HCl + {}^1/_2H_2O$. *B.* Beim Aufbewahren des Dihydrochlorids an feuchter Luft (F.). — Dihydrochlorid. Dunkelviolett. — $2C_{15}H_{11}ON_3 + 2HCl + ZnCl_2$. Dunkelrote Nadeln. — $2C_{15}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Braune mikroskopische Krystalle. [Formel: C$_6$H$_5$·N:N, N, HO]

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[8-oxy-chinolin] $C_{15}H_{10}ON_3Br$, s. nebenstehende Formel (*S. 584*). Rotbraune Nadeln (aus Chloroform). F: 215° (FOX, *Soc.* **97**, 1342). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Pyridin. — Monohydrochlorid. Rote Tafeln. F: 246°. — Dihydrochlorid. Geht an feuchter Luft in das Salz $C_{15}H_{10}ON_3Br + HCl + {}^1/_2H_2O$ über. [Formel: C$_6$H$_4$Br·N:N, N, HO]

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[8-oxy-chinolin] $C_{15}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 8-Oxy-chinolin (FOX, *Soc.* **97**, 1343). — Braune mikroskopische Nadeln (aus Pyridin oder Chloroform). F: 281°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von konz. Salzsäure tiefrot, auf Zusatz von Natriumhydroxyd violett. — $C_{15}H_{10}O_3N_4 + HCl$. Tiefrote Nadeln. Schmilzt nicht unterhalb 281°. [Formel: O$_2$N·C$_6$H$_4$·N:N, N, HO]

5-p-Toluolazo-8-oxy-chinolin $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 584*). Braune Nadeln (aus Chloroform). F: 174° (FOX, *Soc.* **97**, 1341). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{16}H_{13}ON_3 + HCl$. Rote Nadeln oder fast schwarze Tafeln (aus konz. Salzsäure). Wird leicht hydrolysiert. — $C_{16}H_{13}ON_3 + 2HCl$. Violettschwarzes Pulver. — $2C_{16}H_{13}ON_3 + 2HCl + ZnCl_2$. Rote Nadeln. — $2C_{16}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. [Formel: CH$_3$·C$_6H_4$·N:N, N, HO]

5-α-Naphthalinazo-8-oxy-chinolin $C_{19}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von α-Naphthalindiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 8-Oxy-chinolin (FOX, *Soc.* **97**, 1345). — Braune mikroskopische Nadeln (aus Benzol). F: 252—253°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblau. — $C_{19}H_{13}ON_3 + HCl$. Rotbraune mikroskopische Nadeln. [Formel: C$_{10}$H$_7$·N:N, N, HO]

Phenetol-⟨4 azo 5⟩-[8-oxy-chinolin] $C_{17}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Phenetoldiazoniumchlorid und 8-Oxy-chinolin in alkal. Lösung (Fox, *Soc.* **97**, 1344). — Braune, grünglänzende Nadeln (aus Chloroform). F: 176—177°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5-Amino-8-oxy-chinolin. — $C_{17}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Braune Nadeln. F: 227°.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ … N … HO

Phenol-⟨4 azo 5⟩-[8-äthoxy-chinolin] $C_{17}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-8-äthoxy-chinolin und Phenol in alkal. Lösung (Fox, *Soc.* **97**, 1347) — Hellbraune mikroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 256°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Benzol und Äther. — Verhalten beim Acetylieren: F.

$HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ … N … $C_2H_5 \cdot O$

Anilin-⟨4 azo 5⟩-[8-oxy-chinolin] $C_{15}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Acetanilid-⟨4azo5⟩-[8-oxy-chinolin] mit 20%iger Salzsäure (Fox, *Soc.* **97**, 1343). — Dunkelbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205° (Zers.). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Absorptionsspektrum in Alkohol: F. — $C_{15}H_{12}ON_4 + 2HCl$. Braune Nadeln. Schmilzt nicht unterhalb 281°. — Trihydrochlorid. Dunkelrotes Pulver. — $2C_{15}H_{12}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelbraune mikroskopische Krystalle.

$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ … N … HO

Acetanilid-⟨4 azo 5⟩-[8-oxy-chinolin] $C_{17}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Acetamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) und 8-Oxy-chinolin in alkal. Lösung (Fox, *Soc.* **97**, 1343). — Tiefgelbe Tafeln (aus Pyridin). F: 266° (Zers.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Benzol und Äther. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Anilin-⟨4azo5⟩-[8-oxy-chinolin].

$CH_3 \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ … N … HO

Chinolin-⟨5 azo 5⟩-[8-oxy-chinolin], 8-Oxy-[5.5′-azochinolin] $C_{18}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-chinolin und 8-Oxy-chinolin in alkal. Lösung (Fox, *Soc.* **97**, 1345). — Braunes Pulver (aus Chloroform). F: 268° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther. Die Lösung in Alkohol ist rotgelb und wird auf Zusatz von wenig verd. Salzsäure gelb. Absorptionsspektrum in Alkohol: F. — $C_{18}H_{12}ON_4 + 2HCl$. Fuchsinrote Nadeln. Schmilzt nicht unterhalb 281°. — Trihydrochlorid. Purpurschwarzes Pulver.

N═══N … N … N … HO

2. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

3-Benzolazo-2.6-dioxy-pyridin $C_{11}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen von Benzoldiazoniumsalz in eine wäßr. Lösung von 2.6-Dioxy-pyridin bei Gegenwart von Kaliumacetat (Gattermann, Skita, *B.* **49**, 500). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löslich in Natronlauge mit rotvioletter Farbe.

$\cdot N:N \cdot C_6H_5$; $HO \cdot$ N $\cdot OH$

3-α-Naphthalinazo-2.6-dioxy-pyridin $C_{15}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumsalz und 2.6-Dioxy-pyridin in Gegenwart von Kaliumacetat (G., Sk., *B.* **49**, 500, 501). — Rote Nadeln (aus Benzol). Die Lösung in Natronlauge ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure violett.

$\cdot N:N \cdot C_{10}H_7$; $HO \cdot$ N $\cdot OH$

Phenetol-⟨4 azo 3⟩-[2.6-dioxy-pyridin] $C_{13}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus p-Phenetoldiazoniumsalz und 2.6-Dioxy-pyridin in Gegenwart von Kaliumacetat (G., Sk., *B.* **49**, 500). — Rotbraune Nadeln (aus Essigsäure). Löslich in Alkalilauge mit rotbrauner Farbe.

$\cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$; $HO \cdot$ N $\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[2.6-dioxy-pyridin] $C_{11}H_9O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und 2.6-Dioxy-pyridin in Gegenwart von Kaliumacetat (G., Sk., *B.* **49**, 500). — Orangefarbene Nadeln mit 1 H_2O (aus konz. Salzsäure) von blauer Fluorescenz. Wird bei 160° wasserfrei und färbt sich dabei zuerst hellrot, dann dunkelbraun. Löslich in Alkalilauge mit rotgelber Farbe.

$\cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$; $HO \cdot$ N $\cdot OH$

b) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

4-Benzolazo-1.3-dioxy-isochinolin bezw. **4-Phenylhydrazono-1.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (α-Benzolazo-homophthalsäure-imid)** $C_{15}H_{11}O_2N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen *(S. 585)*. *B.* Zur Bildung aus Benzoldiazoniumsalz und Homophthalimid in alkal. Lösung vgl. a. DIECKMANN, *B.* **47**, 1433.

I. (Isochinolin-Ring mit N:N·C₆H₅ in 4, OH in 3 und 1) II. (Ring mit C:N·NH·C₆H₅, CO, NH, CO)

C. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

1. Azoderivate des 2-Oxo-pyrrolenins C_4H_3ON.

5-Benzolazo-2-phenylhydrazono-pyrrolenin bezw. **2.5-Bis-benzolazo-pyrrol** $C_{16}H_{13}N_5$ = $C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C{:}N\cdot C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (mit HC=CH) bezw. $C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot N{:}N\cdot C_6H_5$ (mit HC—CH) *(S. 586)*. Extinktion in Chloroform-Lösung: LEYKO, MARCHLEWSKI, *Anz. Krakau Akad.* **1911** [math.-naturwiss. Kl., Reihe A], 348; *C.* **1911** II, 1932.

[1-Isopropyl-benzol]-⟨4 azo 5⟩-{2-[4-isopropyl-phenylhydrazono]-pyrrolenin} bezw. **2.5-Bis-[4-isopropyl-benzolazo]-pyrrol** $C_{22}H_{25}N_5$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C{:}N\cdot C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ (mit HC=CH) bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ (mit HC—CH). Extinktion in Chloroform-Lösung: L., M., *Anz. Krakau Akad.* **1911** [math.-naturwiss. Kl., Reihe A], 348; *C.* **1911** II, 1932.

2. Azoderivat des 2(oder 5)-Oxo-3-methyl-4-äthyl-pyrrolenins C_7H_9ON.

5(oder 2)-p-Toluolazo-2(oder 5)-p-tolylhydrazono-3-methyl-4-äthyl-pyrrolenin bezw. **2.5-Bis-p-toluolazo-3-methyl-4-äthyl-pyrrol** $C_{21}H_{23}N_5$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C{:}N\cdot C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (mit $C_2H_5\cdot C=C\cdot CH_3$) oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C\cdot N{:}C\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (mit $C_2H_5\cdot C=C\cdot CH_3$) bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (mit $C_2H_5\cdot C$—$C\cdot CH_3$). Diese Konstitution besitzt nach GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **47**, 2161, die auf S. 44 beschriebene Verbindung $C_{21}H_{23}N_5$.

3. Azoderivat des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols $C_8H_{11}ON$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol] $C_{14}H_{15}O_4N_3S$ = $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$ (mit $CH_3\cdot C$—$C\cdot CO\cdot CH_3$). Vgl. hierzu 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrolenin $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C\cdot N{:}C\cdot CH_3$ (mit $CH_3\cdot C=C\cdot CO\cdot CH_3$), S. 346.

b) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

3-Benzolazo-2-oxo-indolin, 3-Benzolazo-oxindol $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Isatin-β-phenylhydrazon, S. 354.

(Benzolring—CH·N:N·C₆H₅, NH—CO)

D. Azoderivate der Carbonsäuren.

Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Azoderivate der 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_7H_9O_2N$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] $C_{13}H_{13}O_5N_3S = \begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C \text{———} C\cdot CO_2H \\ \quad CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-pyrrolenin-carbonsäure-(3) $\begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C \text{——} C\cdot CO_2H \\ \quad CH_3\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$, S. 572.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{15}H_{17}O_5N_3S = \begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C \text{———} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-pyrrolenin-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{array}{l} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C \text{——} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad CH_3\cdot C:N\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$, S. 573.

2. Azoderivat der [3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-essigsäure $C_8H_{11}O_2N$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-{[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]-essigsäure} $C_{14}H_{15}O_5N_3S = \begin{array}{l} \quad CH_3\cdot C \text{———} C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu {4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3.5-dimethyl-pyrroleninyl-(2)}-essigsäure $\begin{array}{l} \quad CH_3\cdot C \text{——} C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$, S. 573.

3. Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_{13}O_2N$.

1. *Azoderivate der β-[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure* $C_9H_{13}O_2N$.

β-[2-Benzolazo-4.5-dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure $C_{15}H_{17}O_2N_3 = \begin{array}{l} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ \quad C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu β-[2-Phenylhydrazono-4.5-dimethyl-pyrroleninyl-(3)]-propionsäure $\begin{array}{l} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ \quad C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$, S. 573.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-{β-[4.5-dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure} $C_{15}H_{17}O_5N_3S = \begin{array}{l} \quad HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu β-{2-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-4.5-dimethyl-pyrroleninyl-(3)}-propionsäure $\begin{array}{l} \quad HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$, S. 573.

2. *Azoderivat der β-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure* $C_9H_{13}O_2N$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-{β-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure} $C_{15}H_{17}O_5N_3S = \begin{array}{l} \quad\quad CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu β-{5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-pyrroleninyl-(3)}-propionsäure $\begin{array}{l} \quad\quad CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$, S. 574.

3. *Azoderivat der β-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-propionsäure* $C_9H_{13}O_2N$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-{β-[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]-propionsäure} $C_{15}H_{17}O_5N_3S = \begin{array}{l} \quad\quad CH_3\cdot C \text{———} C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu β-{4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3.5-dimethyl-pyrroleninyl-(2)}-propionsäure $\begin{array}{l} \quad\quad CH_3\cdot C \text{——} C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$, S. 574.

E. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren.

5-Benzolazo-4-oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{15}O_3N_3$ = $\begin{matrix} HO\cdot C & \text{——} & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in eine gekühlte Lösung von 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester in verd. Natronlauge (BENARY, SILBERMANN, *B.* **46**, 1365, 1370). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 225—226°. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

F. Azoderivate der Amine.

3-Benzolazo-2.6-diamino-pyridin $C_{11}H_{11}N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem 2.6-Diamino-pyridin in Gegenwart von Natriumacetat (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **50**, 532; *C.* **1923** III, 1022). — Orangegelbe Nadeln. F: 137°. Löslich in Wasser mit orangegelber, in Säuren mit roter Farbe.

[Formel: $H_2N\cdot C_5H_2N(\cdot NH_2)\cdot N:N\cdot C_6H_5$]

Diphenyl-4.4'-bis-{⟨azo 3⟩-[2.6-diamino-pyridin]} $C_{22}H_{20}N_{10}$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotiertem Benzidin und 2.6-Diamino-pyridin in Gegenwart von Natriumacetat (TSCH., S., Ж. **50**, 533; *C.* **1923** III, 1022). — Bronzefarbene Blättchen (aus Anilin). Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

[Formel: $H_2N\cdot C_5H_2N(\cdot NH_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_5H_2N(\cdot NH_2)\cdot NH_2$]

Pyridin-⟨2 azo 3⟩-[2.6-diamino-pyridin] $C_{10}H_{10}N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Natrium-α-pyridinisodiazotat auf 2.6-Diamino-pyridin in absol. Alkohol unter Einleiten von Kohlendioxyd (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. **47**, 1585; *C.* **1916** II, 229; TSCH., Ж. **50**, 518; *C.* **1923** III, 1022). — Braunrote alkoholhaltige Prismen (aus Alkohol). Verliert den Alkohol an der Luft oder beim Erwärmen (TSCH.). F: 167° (TSCH.). Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (TSCH.). Unlöslich in Alkalilauge; löslich in verd. Säuren mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe (TSCH.). — Färbt Seide rötlichgelb, Wolle orangerot (TSCH., RJ.).

[Formel: $H_2N\cdot C_5H_2N(\cdot NH_2)\cdot N:N\cdot C_5H_4N$]

X. Diazo-Verbindungen.

Pyridin-isodiazohydroxyd-(2), α-Pyridinisodiazohydroxyd $C_5H_5ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 2-Amino-pyridin beim Kochen mit Natriumamid und Amylnitrit in Äther oder, in geringerer Ausbeute, beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und Amylnitrit (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. 47, 1582; *C.* 1916 II, 228). — Natrium-α-pyridin-isodiazotat $NaC_5H_4ON_3$. Hellgelbes Pulver (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Verpufft beim Erhitzen. Liefert bei der Einw. von Säuren 2-Oxy-pyridin (TSCH., R.). Liefert bei der Einw. von Phenol 2-Phenoxy-pyridin, 2(?)-[α-Pyridyl]-phenol und 4(?)-[α-Pyridyl]-phenol (TSCH., Ж. 50, 503; *C.* 1923 III, 1021). Liefert in alkoh. Lösung mit α-Naphthol, β-Naphthol und 2.6-Diamino-pyridin rote Farbstoffe (TSCH., R.).

[Formel: Pyridinring (N) ·N:N·OH]

5-Brom-pyridin-isodiazohydroxyd-(2) $C_5H_4ON_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 5-Brom-2-amino-pyridin durch Kochen mit Natriumamid und Amylnitrit in Äther (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. 50, 488; *C.* 1923 III, 1021). — Natriumsalz. Gelbliches Pulver. Zersetzt sich beim Aufbewahren, verpufft beim Erwärmen. Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 6-Chlor-3-brom-pyridin, mit konz. Bromwasserstoffsäure 2.5-Dibrom-pyridin. Gibt mit β-Naphthol in alkoh. Lösung einen orangeroten Farbstoff.

[Formel: Br· Pyridinring (N) ·N:N·OH]

XI. Azoxy-Verbindungen.

3.3'-Azoxypyridin $C_{10}H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2 Mol 3-Nitro-pyridin mit 1 Mol arseniger Säure in 9 Mol Natronlauge (FRIEDL, *M.* 34, 763). — Nadeln (aus Wasser). F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, Ligroin und Äther. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Natronlauge 3.3'-Azopyridin.

[Formel: Pyridinring (N) ·(N_2O)· Pyridinring (N)]

XII. Nitramine.

1. **2-Nitramino-pyridin, [Pyridyl-(2)]-nitramin** $C_5H_5O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Nitrieren von 2-Amino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, Ж. 47, 1290; *C.* 1916 II, 15). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 184° (TSCH., R.). Löslich in Alkohol, Essigester und heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin; schwer löslich in starken Mineralsäuren, leicht löslich in verd. Alkalien (TSCH., R.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 3-Nitro-2-amino-pyridin, 5-Nitro-2-amino-pyridin und sehr geringe Mengen 2-Oxy-pyridin (TSCH., R.; TSCH., BYLINKIN, Ж. 50, 473; *C.* 1923 III, 1020; TSCH., KIRSSANOW, Ж. 60 [1928], 345; *B.* 60 [1927], 2437). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung 2-Hydrazino-pyridin (TSCH., R.). — Kaliumsalz. Tafeln (aus Alkohol) (TSCH., R.).

[Formeln: I. Pyridinring (N) ·NH·NO_2 — II. Pyridinring (N) ·N:N(:O)·OH]

5-Brom-2-nitramino-pyridin, [5-Brom-pyridyl-(2)]-nitramin $C_5H_4O_2N_3Br$, Formel III bezw. IV. *B.* Bei Behandlung von 5-Brom-2-amino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. 50, 490; *C.* 1923 III, 1021). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 181° (Zers.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 5-Brom-3-nitro-2-amino-pyridin.

[Formeln: III. Br· Pyridinring (N) ·NH·NO_2 — IV. Br· Pyridinring (N) ·N:N(:O)·OH]

5 - Nitro - 2 - nitramino - pyridin, [5 - Nitro - pyridyl - (2)] - nitramin $C_5H_4O_4N_4$, Formel I bezw. II. *B.* Bei Behandlung von 5-Nitro-2-amino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, Ж. **47**, 1292; *C.* **1916** II, 15). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in verd. Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zuerst auf 65°, dann auf 150° in 3.5-Dinitro-2-amino-pyridin und 5-Nitro-2-amino-pyridin über. — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol), Plättchen (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen.

I. $O_2N \cdot C_5H_3N \cdot NH \cdot NO_2$ II. $O_2N \cdot C_5H_3N \cdot N:N(:O) \cdot OH$

2. 6-Nitramino-2-methyl-pyridin, [6-Methyl-pyridyl-(2)]-nitramin $C_6H_7O_2N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 6-Amino-2-methyl-pyridin beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (SEIDE, Ж. **50**, 541; *C.* **1923** III, 1022). — Farblose Krystalle (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 94°. Unlöslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in verd. Alkalien. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60° 3-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin und 5-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin.

III. $CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot NH \cdot NO_2$ IV. $CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot N:N(:O) \cdot OH$

XIII. Triazene.

1-Phenyl-3-[α-pyridyl]-triazen, 2-Benzoldiazoamino-pyridin $C_{11}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-pyridin beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumdicarbonat (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Ж. **46**, 1225; *C.* **1915** I, 1065). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 176°.

$C_5H_4N \cdot N_3H \cdot C_6H_5$

1-Phenyl-3-[2-methyl-chinolyl-(3)]-triazen, 3-Benzoldiazoamino-2-methyl-chinolin, 3-Benzoldiazoamino-chinaldin $C_{16}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-2-methyl-chinolin und Anilin in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (STARK, HOFFMANN, *B.* **46**, 2702). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 158°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer in Wasser. — Gibt bei der Umlagerung [2-Methyl-chinolin]-⟨3azo4⟩-anilin.

$C_9H_5N(CH_3) \cdot N_3H \cdot C_6H_5$

XIV. C-Arsen-Verbindungen.

1. Verbindungen, die die Gruppe AsO_2H_2 enthalten.

2-Methyl-chinolin-arsinigsäure-(6) $C_{10}H_{10}O_2NAs$, Formel I.

[2-Methyl-chinolyl-(6)]-arsinigsäureanhydrid, [2-Methyl-chinolyl-(6)]-arsenoxyd $C_{10}H_8ONAs$, Formel II. *B.* Aus 2-Methylchinolin-arsonsäure-(6) durch Kochen mit Natrium und Alkohol (FRÄNKEL, LÖWY, *B.* **46**, 2550). — Flocken. Beginnt sich bei 120° zu zersetzen. Bildet ein Pikrat.

2. Verbindungen, die die Gruppe AsO_3H_2 enthalten.

1. Monoarsonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3NAs$.

2-Methyl-indol-arsonsäure-(3), [2-Methyl-indolyl-(3)]-arsonsäure $C_9H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-indol beim Erwärmen mit Arsensäure in Wasser (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 240793; *C.* **1912** I, 60; *Frdl.* **10**, 1252). — Nädelchen. F: 180—182°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln. — $NaC_9H_9O_3NAs + 2^1/_2H_2O$. F: 225—235° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

5-Chlor-2-methyl-indol-arsonsäure-(3), [5-Chlor-2-methyl-indolyl-(3)]-arsonsäure $C_9H_9O_3NClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2-methyl-indol in Toluol durch Kochen mit Arsensäure in Alkohol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 240793; *C.* **1912** I, 60; *Frdl.* **10**, 1252). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 185—186° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

2. Monoarsonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3NAs$.

2-Methyl-chinolin-arsonsäure-(6), Chinaldin-arsonsäure-(6), [2-Methyl-chinolyl-(6)]-arsonsäure $C_{10}H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Arsanilsäure beim Behandeln mit Acetaldehyd und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und Zersetzen des auskrystallisierten Hydrobromids mit Wasser (FRÄNKEL, LÖWY, *B.* **46**, 2549). — Gelb. Beginnt sich bei 140° zu zersetzen, ist bei 170° vollständig verkohlt. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Unlöslich in Laugen und Mineralsäuren. — Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol [2-Methyl-chinolyl-(6)]-arsenoxyd.

3. Monoarsonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3NAs$.

6.7-Benzo-indol-arsonsäure-(3), [6.7-Benzo-indolyl-(3)]-arsonsäure $C_{12}H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.7-Benzo-indol in Toluol durch Kochen mit Arsensäure in Alkohol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 240793, *C.* **1912** I, 60; *Frdl.* **10**, 1253). — Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

XV. C-Magnesium-Verbindungen.

Pyrrolmagnesiumhydroxyd C_4H_5ONMg, s. S. 38.

Tetrahydrochinolylmagnesiumhydroxyd $C_9H_{11}ONMg$, s. S. 95.

Indolmagnesiumhydroxyd C_8H_7ONMg, s. S. 123.

[2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumhydroxyd C_9H_9ONMg, s. S. 126.

[3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumhydroxyd C_9H_9ONMg, s. S. 127.

XVI. C-Quecksilber-Verbindungen.

Hydroxymercuri-Verbindungen.

A. Mono-hydroxymercuri-derivate der Stammkerne.

1. **3-Hydroxymercuri-indol** $C_8H_7ONHg = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(Hg\cdot OH)\\NH\end{smallmatrix}>CH$.

1-Methyl-3-hydroxymercuri-indol $C_9H_9ONHg = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(Hg\cdot OH)\\N(CH_3)\end{smallmatrix}>CH$. — Acetat $CH_3\cdot NC_8H_5\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-indol und Quecksilberacetat in Methanol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; *C.* **1911** II, 404; *Frdl.* **10**, 1287). Nädelchen (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

2. **3-Hydroxymercuri-2-methyl-indol** $C_9H_9ONHg = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(Hg\cdot OH)\\NH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Eine additionelle Verbindung aus 2 Mol 3-Hydroxymercuri-2-methyl-indol und 1 Mol Quecksilberacetat entsteht aus 2-Methyl-indol und Quecksilberacetat in Methanol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; *C.* **1911** II, 405; *Frdl.* **10**, 1288). — Verbindung mit Quecksilberacetat $2C_9H_9ONHg + Hg(C_2H_3O_2)_2$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

B. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-Verbindungen.

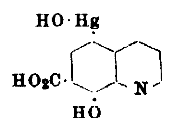
3-Hydroxymercuri-2-[4-methoxy-phenyl]-indol $C_{15}H_{13}O_2NHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[4-Methoxy-phenyl]-indol durch Erwärmen mit Quecksilberacetat in alkoh. Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; *C.* **1911** II, 404; *Frdl.* **10**, 1288). — Brauner Niederschlag. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren 2-[4-Methoxy-phenyl]-indol ab.

C·Hg·OH
NH — C·C_6H_4·O·CH_3

C. Hydroxymercuri-derivate der Carbonsäuren.

1-Methyl-3-hydroxymercuri-indol-carbonsäure-(2) $C_{10}H_9O_3NHg = C_6H_4{<}^{C(Hg \cdot OH)}_{N(CH_3)}{>}C \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-indol-carbonsäure-(2) und Quecksilberacetat in Alkohol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; *C.* **1911** II, 404; *Frdl.* **10**, 1288). — Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien. — Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren wird 1-Methyl-indol-carbonsäure-(2) regeneriert.

5-Hydroxymercuri-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7) $C_{10}H_7O_4NHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 289246; *C.* **1916** I, 194; *Frdl.* **12**, 857). — Dunkelgelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.



D. Hydroxymercuri-derivate der Sulfonsäuren.

x-Hydroxymercuri-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_7O_4NSHg = NC_9H_5(SO_3H) \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Aus dem Quecksilbersalz der Chinolin-sulfonsäure-(8) durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 289246; *C.* **1916** I, 194; *Frdl.* **12**, 858). — Gelbliche Krystalle. Etwas löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther.

7-Hydroxymercuri-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_7O_5NSHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 289246; *C.* **1916** I, 194; *Frdl.* **12**, 857). — Hellgelb. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

HO_3S
$HO \cdot Hg \cdot$ N
HO

Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

C.

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

E.

Di- siehe auch Bis-

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

U.

V.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Bd. I des Ergänzungswerks.

Seite 52 Zeile 14 v. u. nach: „Phosphorpentabromid" füge ein: „, Destillieren und Behandeln des Reaktionsprodukts mit rauchender Bromwasserstoffsäure".
„ 320 „ 2 v. o. statt: „*M.* **26**, 1193" lies: „*M.* **25**, 1193".
„ 320 „ 28 v. o. statt: „Methylphenylnitramin (*Hptw.*, Syst. No. 2219)" lies: „Phenyl-aci-nitramin-methyläther (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 395)".
„ 454 „ 10—18 v. o. Die Angaben von HAWORTH, LEITCH sind zu streichen.

Zu Bd. II des Ergänzungswerks.

Seite 81 Zeile 9 v. o. nach: „280°" füge ein: „2-Methyl-5-äthyl-pyridin und".

Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerks.

Seite 537 Zeile 9 v. o. streiche: „**64**, 457;".
„ 537 „ 3 v. u. statt: „Pyrrolidoncarbonsäure" lies: „, bei 180—181° schmelzende Verbindung $C_5H_7O_3N$".
„ 537 „ 2 v. u. nach: „496" füge zu: „; AB., Priv.-Mitt.".
„ 539 „ 14 v. o. nach: „Geht" füge ein: „beim Erhitzen auf 150—160° und".
„ 539 „ 16—17 v. o. statt: „Gibt beim Erhitzen ... Pyrrolidoncarbonsäure" lies: „Gibt beim Kochen mit Wasser linksdrehende Pyrrolidoncarbonsäure (A., W., *H.* **74**, 457)".

Zu Bd. VI des Ergänzungswerks.

Seite 98 Textzeile 7 v. u. statt: „0,386" lies: „0,401", statt: „0,411" lies: „0,396".
„ 264 Zeile 25 v. o. statt: „Indoxylsäure" lies: „Indoxyl".

Zu Bd. VII/VIII des Ergänzungswerks.

Seite 441 Zeile 24 u. 23 v. u. streiche den Passus: „oder beim Auflösen ... $Na_2S_2O_4$".

Zu Bd. X des Ergänzungswerks.

Seite 307 Zeile 4 v. u. statt: „Rhombisch bisphenoidische" lies: „Monoklin prismatische".
„ 308 „ 3 v. o. statt: „906" lies: „1906".

Zu Bd. XI/XII des Ergänzungswerks.

Seite 136 Zeile 7 v. u. statt: „2198" lies: „3198".
„ 389 „ 27 u. 26 v. u. statt: „(6-chlor-2-methyl-phenyl)" lies: „(3-chlor-2-methyl-phenyl)".

Zu Bd. XIII/XIV des Ergänzungswerks.

Seite 106 Zeile 19 v. u. statt: „-[4.4′-dimethylamino-benzhydryl]-“ lies: „-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-“.
„ 346 „ 3 v. u. statt: „50%iger“ lies: „verdünnter“.
„ 435 „ 26 v. o. nach: „Lösung“ füge ein: „nach Zusatz von Natronlauge“.
„ 497 „ 3 v. o. nach: „ω-Phthalimido-2.4-dioxy-acetophenon“ füge ein: „oder ω-Phthalimido-2.4-dimethoxy-acetophenon“.
„ 497 „ 4 v. o. nach: „2513“ füge ein: „, 2517“.
„ 542 „ 4 v. u. statt: „Natriummethylat-Lösung“ lies: „Natriumäthylat-Lösung“.
„ 585 „ 3 v. u. statt: „7-Amino-3.4-diphthalyl-acridon“ lies: „7-Amino-3.4-phthalyl-acridon“.
„ 656 „ 18 v. o. und Seite 657 Zeile 7 v. o. nach: „Benzol“ füge ein: „und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Nitrobenzol“.

Zu Bd. XV/XVI des Ergänzungswerks.

Seite 111 Zeile 12 v. u. hinter: „136—136,5°“ füge ein: „(vgl. indessen B., Huss, *B.* 50, 1496)“.
„ 637 3. Spalte Zeile 18—19 v. o. statt: „Phenylbenzolhydrazinhydroxy-benzylat“ lies: „Phenylbenzylhydrazinhydroxy-benzylat“.

Zu Bd. XVII/XIX des Ergänzungswerks.

Seite 354 Zeile 8 v. o. statt: „verd. Ammoniak“ lies: „konz. Ammoniak“.
„ 530 „ 10—11 v. o. streiche: „und 4.5-Dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-amid (Syst. No. 3367)“.
„ 530 „ 13—14 v. o. streiche: „und geringe Mengen einer Verbindung $C_6H_8O_2N_4$ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4133)“ und die danebenstehende Strukturformel.
„ 898 2. Spalte zwischen Zeile 18 und 19 v. u. füge ein: „— $C_{11}H_{12}O_{12}$ 636.“
„ 899 2. Spalte nach Zeile 21 v. o. füge ein: „— $C_{80}H_{62}O$ 48.“

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU ET MON DROIT